

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03814920.6

[51] Int. Cl.

C07C 17/26 (2006.01)

C07C 17/269 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 6 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1319919C

[22] 申请日 2003.6.25 [21] 申请号 03814920.6

[30] 优先权

[32] 2002. 6. 26 [33] US [31] 60/391,915

[86] 国际申请 PCT/US2003/019913 2003. 6. 25

[87] 国际公布 WO2004/002929 英 2004. 1. 8

[85] 进入国家阶段日期 2004. 12. 24

[73] 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72] 发明人 J·J·巴恩斯 K·P·凯尔希

T·D·桑德布罗克

D·J·范布拉默

[56] 参考文献

US3306940A 1967. 2. 28

CN1035818A 1989. 9. 27

CN1304394A 2001. 7. 18

The thermal decomposition of tetrafluoroethyl-
ene B ATKINSON ET AL, CHEMICAL
SOCIETY 1957

审查员 白帆

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 段晓玲

权利要求书 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

六氟丙烯的合成方法

[57] 摘要

本发明涉及通过在衬以包含不大于 8wt% 铬的
镍或镍合金的管状反应器中进行热解而将四氟乙烯
热解成六氟丙烯的方法。

1. 用于将四氟乙烯热解成六氟丙烯的方法，包括在700 - 900摄氏度的温度下在衬以机械承载的(a)镍或(b)包含最高8 wt % 铬的镍合金的反应区中进行所述热解，所述反应区的衬里形成用于确定所述反应区的表面。

2. 权利要求1的方法，其中所述热解在不存在氢的情况下进行。

3. 权利要求1的方法，其中温度是775摄氏度至850摄氏度。

4. 权利要求1的方法，其中温度是825摄氏度至845摄氏度。

5. 权利要求1的方法，其中所述反应区的形状是螺旋。

6. 权利要求1的方法，其中所述反应区的容积是至少0.04m³。

7. 权利要求1的方法，其中所述反应区的衬里是镍。

8. 权利要求1的方法，其中温度是830摄氏度至845摄氏度。

9. 权利要求1的方法，其中所述镍(a)包含不大于0.02 wt % 的碳。

10. 权利要求1的方法，其中所述热解使用八氟环丁烷进行和所述四氟乙烯被共加料至所述反应区。

六氟丙烯的合成方法

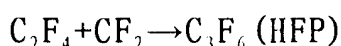
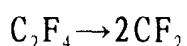
本发明的背景

1. 本发明的领域。

本发明涉及由四氟乙烯合成六氟丙烯的方法。

2. 相关领域的描述。

六氟丙烯 (HFP) 是一种用于与其它氟单体共聚反应形成氟聚合物如通常称作FEP的四氟乙烯 (TFE) /HFP共聚物的熟知的氟单体。制造HFP的基本方法是热解TFE。该热解反应在U. S. 专利2, 758, 138中公开如下:



正如'138所公开, 热解反应通过在温度750摄氏度至900摄氏度和在某一加料速率、和减压条件下将TFE加料到被描述为反应管的反应区中而进行, 得到超过75%的产率。该管状反应器由基本上对反应产物惰性的合金钢或其它耐高温材料制成或加衬。实施例使用了一种3/8英寸 (0.95 cm) 直径的小不锈钢反应管。在较早的公开内容中, W. T. Miller, Jr., "氟和有机氟化合物的制备和技术", 国家核能系列, VII-1, 第32章 (pp. 567-685), TFE的热解使用2.5 cm I. D. 镍管进行, 并沿着12英寸 (30.5cm) 长度加热至温度435-750摄氏度 (p. 592)。U. S. 专利2, 970176公开在温度700摄氏度至900摄氏度下进行TFE热解反应, 但其中沸点高于TFE的全氟烯烃被共加料到反应器管。该反应器管是排列成环 (螺旋盘管) 的0.5英寸直径15英尺长的不锈钢管。在这些专利之后的U. S. 专利3, 446, 858公开了进行相同的热解反应, 但在大气压下, 视需要在八氟环丁烷的存在下, 通过将过热蒸汽加入反应区而进行。该专利认识到不锈钢对反应产物不充分惰性并使用一种22.5 mm长的熔融石英管状反应器。遗憾的是, 熔融石英不适用于制造通常长度超过50英尺 (15.24 m) 和具有标称内径0.75英寸 (1.9 cm) 的商业规模管状反应器; 这些反应器是具有1.05英寸 (2.67 cm) OD和ID 0.824英寸 (sch 40) 或0.742英寸 (sch 80), (分别对应于ID 2.09 cm和1.88 cm) 的管。尽管适用于实验室工作, 这

种熔融石英反应器太脆而不能用作用于构造长的商业反应器的材料，尤其在需要盘旋以使反应器所占据的装置空间最小化时。

U. S. 专利3, 873, 630公开了使用 CO_2 作为共加料将TFE热解成HFP的方法，其中管状反应器由Inconel® 600合金（具有少量硅和可能铁的镍-铬（至少13 wt %）合金）制成。Inconel®600合金已成为在TFE热解反应中构成管状反应器的材料的选择，因为它在不大于825摄氏度的温度下操作时在热解反应条件下相对惰性。除了惰性，该合金的制造管可首尾焊接而且其延性使得它们可被盘绕形成商业尺寸反应器。

已经发现在高于825摄氏度的温度下，如在830摄氏度下操作Inconel®600合金反应器会极大地减少在该反应器必须被关闭修理之前可进行热解反应的时间。在较高操作（热解）温度下，裂缝出现在反应器壁上，沿着反应器壁的整个厚度扩大。这些裂缝的形成出现在反应器操作过程中，有时伴随有造成施加到反应器上的应力突然增加的操作事故，例如表示为反应物至反应器的加料的突然变化，温度的突然变化，和/或因反应器移动而造成的机械扰动。这种在反应器壁上形成一个或多个裂缝使得反应产物从反应器的侧面而不是从用于分离和回收HFP、未反应的TFE和处理未所需反应产物，如毒性的全氟异丁烯、 $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CF}_2$ (PFIB)的反应器出口端逃逸。如果反应器在不高于825摄氏度的温度下操作，同时在反应器关闭之间提供长HFP生产运转时间，那么缺点在于损失生产率，即该反应器产生较少的HFP。

本发明的综述

本发明首先发现该问题（在Inconel®600合金管状反应器的壁上形成裂缝）的不明显的根源并随后解决了问题。

酸，如HCl或HF，或腐蚀氟（ F_2 ）气体可被怀疑为与在反应器壁中形成裂缝有关，但这些腐蚀材料在热解反应条件下不存在于反应器中。如果加到反应器中的原料包含氢，无论是氢气的形式或正在热解的原料化合物的组分的形式，那么酸会在反应中形成。例如，如果该原料包含或组成为氯二氟甲烷， CF_2HCl (FC-22)，每摩尔转化成反应产物的 CF_2HCl 可形成1摩尔HCl。形成HFP的热解反应中的TFE原料不包含任何氢。正如上述的TFE→HFP反应顺序所指出，TFE的热解使TFE原料分解成 CF_2 ，而这种 CF_2 加入到TFE中形成HFP和少量PFIB副产物，即在反应中没有形成H-酸或 F_2 。

对Inconel®600合金反应器中的裂缝的检查表明壁的破坏类似于脆性破坏，预期不来自延性合金。壁在断裂区域处的厚度与原始壁厚度大约相同的。

反应器壁在破坏位的横截面的显微照片（31X）显示出分开的合金的颗粒间微结构，即合金晶粒之间存在小裂缝形式的不连续性，而不是这些晶粒具有连续固体物质的外观。简单地说，微结构中的晶粒边界显示出分离。这些分离表现为合金晶粒之间的小（微）裂缝和正相互连接以沿着壁的整个厚度扩大，导致壁因为断裂而破坏。显微照片还显示存在于合金微结构中的多孔性，这在远离裂缝的壁区域中不可见。存在于反应器壁中的微裂缝和孔在反应器的内表面处和附近比在外表面处或附近更多。

反应器壁在破坏位处的扫描电子显微镜检查（400X）显示出存在于合金晶粒之间裂缝中的微小白色沉积物。这些白色沉积物的X-射线（EDXA）分析表明，它们相对合金晶粒的铬含量而言富含铬。

作为本发明的一部分，已经发现，尽管H-酸（HF）或F₂都不存在于热解反应中，但氟化铬在反应器壁的厚度方向内形成，所述铬来自Inconel®600合金的铬含量和氟不知何故来自热解反应，即使反应物和反应产物中的碳-氟键在热解温度下是热稳定的。该氟化铬源自合金的微结构内的颗粒间腐蚀，即形成如上所述的微裂缝。已经进一步发现，该氟化铬包含CrF₂和CrF₃两者。氟化铬，无论CrF₂或CrF₃，分别具有高熔点，分别约900摄氏度和约1400摄氏度，一般大于热解温度。但这些铬化合物的组合形成831±5摄氏度的低共熔混合物。因此，在Inconel®600合金反应器中，如果热解温度达到该低共熔混合物的温度，那么形成熔融氟化铬（CrF₂/CrF₃）。该熔融材料的形成加速反应器壁厚度内的颗粒间腐蚀（微裂缝），这样减弱该结构，最终在经受足够应力时破裂。这种颗粒间腐蚀还造成在壁厚度方向内形成孔，造成反应器壁的进一步减弱。

本发明通过在衬有机械承载（a）镍或（b）包含最高8 wt % 铬的镍合金的反应区中将TFE热解成HFP的工艺而解决反应器腐蚀问题。"机械承载"是指，Ni或Ni合金是由耐热性材料如Inconel®600合金制成的管状反应器的衬里的形式。Ni衬里是优选的，因为它对热解反应更惰性，这是因为没有明显量的Cr存在于衬里且这些衬里保护支撑该衬

里的耐热性支撑材料不进行热解反应，这样对支撑材料（用于衬里的机械支撑）的惰性要求不太重要。但镍合金（b）比包含至少13 wt % 铬的Inconel®600合金的惰性大10倍。衬里（a）和（b）需要机械支撑，因为构成衬里的这些材料在热解反应的高温下强度不足。尽管这种强度的缺乏在仅短运转时间内操作的小直管实验室反应器中可被允许，但在大反应器，尤其为了减少空间而由直管成型为螺旋环并在其长期操作过程中在不同时间经受热和机械震动应力的那些反应器中，这不被允许。如果衬里（a）或衬里（b）的管可本身由直管成型为螺旋环而不损失整体性（形成裂缝），这些衬里材料本身不能在不损失整体性的情况下用于热解反应。本发明工艺使得该热解反应在高于825摄氏度的温度下长时间进行，不会在反应器壁中形成任何裂缝，这样就增加了HFP的产出，这表现为每单位操作时间生产更多的HFP并避免因为反应器关闭而损失产量。

U. S. 专利2, 394, 581公开了18英寸长的镍管状反应器在聚四氟乙烯热解成HFP（被误确定为六氟环丙烷，但后来在再发行专利23, 425中被正确确认）时的用途，但镍反应器被衬以铂。

本发明的详细描述

加入反应区的原料不包括氢，即氢或包含氢的任何化合物没有与TFE原料被一起加入至反应区。反应区还没有氧，因为Ni衬里在热解温度下易氧化。

反应区由管状反应器的衬里（a）或（b）的内表面确定。形成反应器的管的横截面形状通常是圆形（圆形），但可以是其它环状横截面如椭圆的形式。反应区的尺寸至少是如上对商业尺寸管状反应器给出的直径和长度。这些管状反应器具有表面（内）/容积比率至少 5 in^{-1} (2 cm^{-1})。更尤其，反应区的容积，即管状反应器的容积一般是至少 0.04 m^3 和更通常至少 0.2 m^3 ，和管状反应器可为了节约空间而具有长的长度，它可以是螺旋盘管的形式。通常，这种盘管由管的直长度通过弯曲成盘管形状并使用如上所述的Ni或Ni合金（b）作为焊接材料将盘绕形状首尾焊接在一起形成螺旋而成型，这样减少该焊接处成为热解反应的侵蚀点的可能性。该螺旋管状反应器当然形成螺旋反应区（衬以Ni或Ni合金）。

用于衬里（a）或（b）的机械支撑，例如，可以是其中形成衬里

的预成型外管，与衬里同时形成的外管，被相互配合在一起并随后相互粘接的预成型衬里和外支撑管，或在预成型管状衬里的外表面上形成的管。衬里（a）或（b）的厚度取决于其形成方法。衬里和支撑管之间的紧密接触对于最有效地将外加热传送通过管状反应器的壁厚度是理想的。例如，衬里可在机械承载管的内表面上通过常规方式的镀覆而形成。较厚Ni衬里可通过Ni衬里和承载管的共挤塑而形成。如果衬里和承载管之间接触的紧密度不太理想，即衬里和支撑管在盘旋操作中不共同移动，该衬里可被焊接至支撑管的末端上。用于获得该紧密接触的其它的方法是爆炸包层和液动膨胀。也可使用焊接覆盖法，其中承载管通过在金属带以邻接关系盘绕在衬里管外表面的周围的同时将支撑金属的连续带焊接至衬里管的外表面上而在衬里材料的预成型管的外表面上形成，例如公开于U. S. 专利6, 013, 890。尽管相邻管端的衬里使用衬里材料（a）或（b）作为焊接材料而焊接在一起，该支撑管使用与构成该支撑管的材料类似或相同的材料首尾焊接。衬里的厚度通过评估腐蚀速率而确立，和支撑材料的厚度通过评估反应器经受在安装，操作和修理反应器时预期产生的应力所需的强度而确立。一般，衬里的厚度是至少0.001英寸（0.0025 cm）厚和优选至少0.030英寸（0.076 cm）厚，和更优选至少0.060英寸（0.152 cm）厚，和可以是1英寸（2.54 cm）厚或较厚。支撑管一般是至少1/16英寸至1英寸（0.16-2.53 cm）厚度。如果温度计插孔（热电偶通过反应器壁厚度连通至反应器内部所用的外壳）不由衬里材料制成（因为其缺乏强度），那么构成温度计插孔的材料也可在暴露于热解反应的地方衬以衬里材料（a）或（b）。

Ni衬里（a）基本上由Ni组成，即没有在炉的操作条件下对衬里寿命产生任何明显不利影响的杂质。Ni衬里不包含超过约0.1 wt %的任何其它元素，即Ni不是合金。如果碳存在于Ni中，碳的量应该不大于约0.02 wt %，否则碳会使Ni衬里太脆性。Ni通常使用Ni 200, Ni 201, 和Ni 270得到，后者是最纯的。Ni 200有时包含超过0.02 wt %的C和有时可得到不含超过0.02 wt %的碳含量。因此Ni 200可在它包含不大于约0.02 wt %的碳时使用。但Ni 201在经济和性能方面是优选的。本文所公开的%重量根据情况基于衬里材料（a）或（b）的总重。

Ni合金衬里（b）包含至少60 wt % Ni和可包含最高8 wt % Cr，并

且当反应器在超过825摄氏度的温度下操作时仍相对包含至少13 wt % Cr的Inconel®合金提供较大的改进。因此可使用具有组成Ni/26 wt % Mo/8 wt % Cr的Haynes®合金242。该Ni合金可包含与Ni一起能够允许高温反应器操作，即不明显损害合金Ni组分的抗腐蚀性的其它元素。优选，如果Fe存在于合金中，存在量不超过6 wt %。通常，Ni合金包含一种或多种其它金属。这些其它金属的一个例子是Mo，并且可存在最高30 wt %。有用的Ni合金的另一例子是61 wt % Ni/28 wt % Mo/1 wt % Cr/5.5 wt % Fe/2.5 wt % Cu，余量是少量的Mn和Si，可作为Hastelloy® B得到。

可使用各种各样的支撑材料用于衬里，如不锈钢和Inconel®合金，如Inconel® 600，601和617。Inconel合金通常包含13至25 wt % Cr；合金600，601和617分别包含16，22和23 wt % Cr。将衬里粘附至支撑材料上的方法取决于特殊支撑管构造材料。线管的盘绕通过常规方式而实现。支撑材料应该在施加到其上的高温下耐氧化，这样能够将反应区加热至所需热解温度。支撑材料还避免衬里的表面朝向由氧施加热的方向，这样防止氧化降解。

管状反应器位于配有用于加热管状反应器的装置的外壳内，这些装置如在盘绕反应器的外表面和外壳的内表面之间通过的热气体或在外壳内设置的辐射热源。外壳和包含在外壳内的管状反应器的组合可被认为是热解炉。

管状反应器的内壁，即确定反应区的衬里的表面，通常是光滑的以使通过反应区的气体的压降最小化。

TFE至管状反应器的加料和对流出反应器出口端的反应产物的处理（包括分离和回收用于再循环至炉的未反应的TFE，和HFP，和处理不需要的副产物如PFIB）通过常规方法而进行。本发明工艺通过将TFE连续加料到管状反应器的一端和从反应器的出口端连续取出未反应的TFE和反应产物而进行，这样反应器内的反应体系包括这些气体在反应区的连续通过。

该工艺可在各种各样的温度，压力和接触时间条件下操作，这根据用于最经济地生产（包括没有生产过多量的不需要的副产物）HFP的炉的容积而选择。热解反应的温度一般是至少700摄氏度，和优选至少775摄氏度，但不超过900摄氏度。超过900摄氏度，氟可与其碳

粘结分裂以形成可侵蚀Ni衬里的腐蚀氟气体，这取决于通过管状反应器的气体的接触时间。通常，接触时间（在反应器-反应区内的停留时间）是0.1至5秒。但热解反应优选在范围775摄氏度至850摄氏度，更优选825摄氏度至845摄氏度，和甚至更优选在830摄氏度至845摄氏度内进行。尤其，后者温度范围提供优于能够在较高温度下操作的Inconel®600合金管状反应器的前述使用温度的优点，这样增加所需产物HFP的生产率，同时仍充分减少未不需要的副产物PFIB的形成。通常，反应器的原料气体处于相对低的温度，低至环境温度，而且这些原料气体在其穿过管状反应器的长度方向时被加热。因此加热以及所发生的热解反应的放热性质使得该反应处于所需温度范围内直至反应器端部，其中最高温度出现在反应器的出口端附近，尽管反应器沿长度方向在热解炉内受热，热解反应的温度适宜的通过位于反应器出口端的温度计插孔中的热电偶而测定，因为这是实际的最高反应温度。反应可适宜的在大气压下进行，但也可使用低于-和高于-大气压，如0.5至1.5个大气压。

加至炉内的TFE原料可伴随作为反应物或在管状炉内反应时惰性的其它原料材料。例如，惰性气体如氮或氩可与TFE一起加料至反应器以缓和施加到反应器的热或增加热。作为共-反应物，其它全氟碳可与TFE共加料至反应器，如较高沸点的全氟烯烃或具有结构式 $C_{n+3}F_{2(n+3)}$ 的化合物，如八氟环丁烷。在本发明的一个实施方案中，加料至炉的TFE和八氟环丁烷的混合物的比率包含0.1至2.0重量份八氟环丁烷/重量份TFE。

实施例

A. 用于比较的基础：具有容积0.2m³和由Inconel® 600合金（76 wt % Ni, 15.5 wt % Cr, 8 wt % Fe, 和余量是Mn, Cu, 和Si）制成的螺旋盘管形式的管状反应器用作热解TFE至HFP的管状反应器。管状反应器被外部加热，和同时在TFE至HFP反应的放热作用下，热解反应的最高温度通过管出口端的温度计插孔中的热电偶被发现在管的出口端，这样在出口端读取管的内表面的温度。气体在反应器中的停留时间（与未反应的TFE的停留时间相同）是约2.5秒。在825摄氏度下连续进行热解反应一个月之后，管出口端处的腐蚀速率是0.25英寸（0.64 cm）/年。如果重复该步骤但在管出口端的热解温度是830摄氏度，腐蚀速

率增加至0.95英寸(2.41 cm)/年。表示为腐蚀速率的空隙深度通过观察壁横截面的显微照片(31X)和沿着从管的内表面延伸的晶粒边界测量微裂缝深度而确定。

B. 本发明: 以上A 在825摄氏度下的该热解反应使用具有相同尺寸的螺旋盘管重复, 但其中盘管由衬以0.32英寸(0.81cm)厚的、包含0.015 wt % 碳的Ni 200的1/8英寸(0.32 cm)厚Inconel 617(55 wt % Ni, 22 wt % Cr, 12.5 wt % Co, 和1.2 wt % Al)制成。Inconel 617机械支撑通过焊接覆盖而在Ni 201的预成型管的外表面上形成。热解反应温度和停留时间是相同的。在两个月的反应器连续操作之后, 反应器出口端处的衬里具有与反应开始时相同的外观。没有腐蚀的迹象。如果热解反应只是在反应器出口端温度835摄氏度下重复, 没有发现腐蚀上的差异(缺乏腐蚀)。反应器在较高温度下操作的能力表现为HFP的反应生产率增加约15%。

C. 其它的实施方案:

(1) A的热解反应再次在830摄氏度下重复, 但其中Inconel 617盘管衬以Haynes 242合金(92 wt % Ni/8 wt % Cr), 结果腐蚀速率是0.1英寸(0.25 cm)/年, 相对使用仅由Inconel 617合金构成的反应管有明显改进。如果衬里是包含28 wt % Mo和1.5 wt % Cr的Ni合金而不是Haynes 242合金衬里, 可得到类似的改进。

(2) 重复B的热解反应, 只是加入反应器的原料是0.35重量份八氟环丁烷/重量份加入到反应器的TFE, 和在825摄氏度下操作4个月之后, 反应器的Ni衬里没有腐蚀迹象, 例如通过视觉检查而确定。腐蚀的缺乏通过超声厚度测量而确认, 其中显示衬里的厚度没有变化。测试衬里中的焊接处的染料吸收以查看是否存在任何裂缝。焊接处被发现是无裂缝的。