(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102177113 B
(45)授权公告日 2013.11.13

(21)申请号 200980140022.5
(22)申请日 2009.08.20
(30)优先权数据
0856898 2008.10.13 FR
(85)PCT申请进入国家阶段日
2011.04.08
(86)PCT申请的申请数据
PCT/FR2009/051611 2009.08.20
(87)PCT申请的公布数据
WO2010/043792 FR 2010.04.22
(73)专利权人 阿肯马法国公司
地址 法国科隆布
(72)发明人 S·佩德里厄 S·于布
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 黄念 林森
(51)Int.Cl.
C07C 17/23(2006.01)
C07C 21/18(2006.01)

(56)对比文件
US 2734090 A,1956.02.07,
GB 2165241 A,1986.04.09,
CN 1428320 A,2003.07.09,

审查员 吴昊

权利要求书1页 说明书2页

(54)发明名称

用于制备1,1-二氟乙烯的方法

(57)摘要

本发明涉及用于获得1,1-二氟乙烯的方法，其主题更特别地是通过在氢存在时在大于或等于400℃的温度下使1,2-二氯-2,2-二氟乙烷热解来制备1,1-二氟乙烯。

CN 102177113 B

1. 用于获得 1,1- 二氟乙烯的方法，其由在氢存在时和在不存在催化剂时在大于或等于 400℃的温度下使 1,2- 二氯 -2,2- 二氟乙烷热解组成。

2. 如权利要求 1 所述的方法，特征在于所述温度为 400-1000℃。

3. 如权利要求 1 或者 2 所述的方法，特征在于所述温度为 450-750℃。

4. 在权利要求 1-2 任一项中所述的方法，特征在于所述温度为 500-600℃。

5. 如在权利要求 1-2 任一项中所述的方法，特征在于氢 /1,2- 二氯 -2,2- 二氟乙烷摩尔比为 0.2-20。

6. 如在权利要求 1-2 任一项中所述的方法，特征在于氢 /1,2- 二氯 -2,2- 二氟乙烷摩尔比为 0.5-10。

7. 如在权利要求 1-2 任一项中所述的方法，特征在于氢 /1,2- 二氯 -2,2- 二氟乙烷摩尔比为 1-6。

8. 如在权利要求 1-2 任一项中所述的方法，特征在于所述热解在惰性气体存在时进行。

用于制备 1,1- 二氟乙烯的方法

[0001] 本发明涉及不饱和含氟烃领域，更具体地其主题是由 1,2- 二氯 -2,2- 二氟乙烷 (F132b) 合成 1,1- 二氟乙烯 (VF_2)。

[0002] 含氟烯烃（如 VF_2）是已知的并且用作为用于制备具有显著特征（特别地优异的化学稳定性和优良的耐热性）的基于氟碳化合物的聚合物的单体或者共聚单体。

[0003] VF_2 可以通过使 1,1,1- 氯代二氟代乙烷 (F142b) 通过失去 HCl，或者 1,1,1- 三氟乙烷 (F143a) 通过失去 HF 的脱去卤化氢进行制备。使用的方法具有使用由 1,1,1- 三氯乙烷（它们的使用是受限的）的完全或者部分氢氟化作用产生的物类作为反应剂的缺点。

[0004] 最后，VF_2 可以从来源于 1,1,2- 三氯乙烷（其是更容易地可得到的）的部分氢氟化作用的 1- 氯 -2,2- 二氟乙烷 (F142) 获得。因此，文献 US 2 774 799 描述了通过在铜金属和其合金存在时并且使用 1-60 秒的接触时间在 500-730℃的温度下加热二氟代氯代乙烷获得 1,1- 二氟乙烯。

[0005] VF_2 还可以通过在氢存在时 1,2- 二氯 -2,2- 二氟乙烷 (F132b) 的催化脱卤化氢通过失去两个 HCl 分子进行制备。文献 EP485246 的实施例 4 描述了沉积在碳上的钯和铜的混合催化剂的用途。还可以使用碱金属汞合金 (amalgames alcalins)，如在专利 GB2165241 中提及地，但是该方法这时产生需要进行处理、去除或者回收的盐。

[0006] 该催化方法具有许多缺点，如该催化剂的制备，新鲜催化剂的活化和引发，催化剂的失活，装载催化剂的反应器由于形成聚合副产品引起的阻塞的风险和废催化剂的去除。

[0007] 本发明提供了用于当不存在催化剂时获得 1,1- 二氟乙烯的方法。更具体地，根据本发明的方法包括在氢存在时在大于或等于 400℃的温度下 1,2- 二氯 -2,2- 二氟乙烷的热解以得到 1,1- 二氟乙烯。优选地，温度为 400-1000℃，有利地 450-750℃，更特别地在 500-600℃的温度下。

[0008] 术语“热解”用来表示在温度作用下在没有催化剂的情况下的化学转化。

[0009] 热解反应器通常包括三个区域：(a) 预热区，在其中在接近于该反应温度的温度下使反应剂接触，(b) 反应区，在其中反应剂在反应温度并且至少部分地被转化为产品和副产品，和 (c) 骤冷区，在其中冷却由反应区产生的物流以便停止该热解反应。在实验室规模上，所述反应器可以仅仅包括反应区；可以忽略预热和骤冷区。

[0010] 根据本发明，在不存在催化剂时在基本上空的反应器中进行在氢存在时使 1,2- 二氯 -2,2- 二氟乙烷热解的反应。术语“不存在催化剂时”理解为在该反应器中没有加入用于通过降低该方法的活化能而提高反应速率的材料或者处理。

[0011] 更具体地，术语“不存在催化剂”理解为不存在具有比表面积并且呈颗粒或者挤出物形式的并且任选地担载的以便促进脱氯化氢反应的常规催化剂。

[0012] 适合的基本上空的反应器是石英、陶瓷 (SiC) 或者金属反应器。在这种情况下，构成该反应器的材料可以选自如镍、铁、钛、铬、钼、钴、金，或者其合金的金属。金属（其更特别地进行选择以限制腐蚀或者催化现象）可以是块状金属或者镀在另一种金属上的金属。

[0013] 可用于本发明中的基本上空的反应器可以包含惰性的导流板或者填充物，如腊希环，以促进气体的混合。

[0014] 氢 /F132b 摩尔比可以为 0.2-20，优选地 0.5-10，有利地 1-6。

[0015] 除了反应剂，该反应可以在惰性气体（如氮、氦和氩）存在时进行。

[0016] 被定义为空反应器的容积与在标准温压条件下气体物流的体积流量的比率的接触时间可以为 0.1-500 秒，优选地 0.5-100 秒，有利地 1-50 秒。

[0017] 工业上，优选地在大气压力下运行，但是在低于或高于大气压的压力下运行不脱离本发明的范围，只要该反应体系保持在气态。

[0018] 以下实施例举例说明了本发明而不限制它。

[0019] 实施例 1

[0020] 在以下条件下，将氢和 F132b 的混合物进料到电加热的 45cm 长与 10 mm 内径的不锈钢的管式反应器中：

[0021] 压力：大气压

[0022] 温度：550℃

[0023] F132b 的流速：0.047mol/h

[0024] 氢的流速：0.094mol/h

[0025] H_2/F132b 比率：2 摩尔

[0026] 停留时间：13.4s 。

[0027] 该分析通过气相色谱法 (CPG) 对来自该反应器的气体来进行。产品的鉴定通过质谱学进行证实。

[0028] 该反应的主要产品是 VF_2。F132b 转化率为 84% 和对 VF_2 的选择性为 86%。

[0029] 该转化率为已经反应的原料产品的百分比（已经反应的原料产品的摩尔数 / 引入的原料产品的摩尔数）。

[0030] 希望产品的选择性是希望的产品的摩尔数 / 已经反应的原料产品的摩尔数的比率。

[0031] 实施例 2

[0032] 如在实施例 1 中进行操作，但除了 F132b 流速是 0.094 mol/h 和氢的流速是 0.375mol/h 和氢 /F132b 摩尔比为 4。

[0033] 接触时间为 4 秒。

[0034] F132b 转化率为 73% 和对 VF_2 的选择性为 87%。

[0035] 实施例 3

[0036] 如在实施例 2 中进行操作，但除了温度为 600℃。

[0037] F132b 的转化率为 97% 和对 VF_2 的选择性为 82%。