



浙江省“十一五”重点教材建设项目



高等教育“十一五”规划教材

应用化工类专业教材系列

# 氟化工生产技术

FUHUAGONG SHENGCHANJISHU

(下)

胡 伟 主编



科学出版社

www.sciencep.com

浙江省“十一五”重点教材建设项目  
高等教育“十一五”规划教材

应用化工类专业教材系列

# 氟化工生产技术 (下)

胡 伟 主编

科学出版社

北 京

## 内 容 简 介

本套书是国内第一套系统地介绍氟化工生产技术的教材。全书按无机氟化工生产工艺、有机氟化工生产技术和含氟聚合物生产工艺分为上、中、下三册。上册主要介绍概述、萤石资源、氢氟酸、无机氟化盐、精细无机氟化工等内容；中册主要介绍 ODS 及其替代品、含氟医药和含氟农药、含氟染料、有机氟中间体、含氟表面活性剂与整理剂等内容；下册主要介绍氟聚合物生产工艺，包括聚四氟乙烯、可溶性氟树脂、氟橡胶与氟涂料等内容。

本书既可作为高等学校应用化工类专业培训教材，也可作为从事氟化工行业工程技术人员的参考、培训用书。

### 图书在版编目(CIP)数据

氟化工生产技术(下册)/胡伟 主编. —北京:科学出版社, 2009

(浙江省“十一五”重点教材建设项目·高等教育“十一五”规划教材·应用化工类专业教材系列)

ISBN 978-7-03-025882-3

I. 氟… II. 胡… III. 氟-生产工艺-高等学校-教材 IV. TQ124.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 196544 号

责任编辑:沈力匀 周 恢/责任校对:柏连海

责任印制:吕春珉/封面设计:东方人华平面设计部

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号  
邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新 蕾 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2010 年 2 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2010 年 2 月第一次印刷 印张:16

印数:1—3 000 字数:376 000

定价:68.00 元(上、中、下)

(如有印装质量问题,我社负责调换〈路通〉)

销售部电话:010-62134988 编辑部电话:010-62135235 (VP04)

版权所有,侵权必究

举报电话:010-64030229; 010-64034315; 13501151303

高等教育“十一五”规划教材  
高职高专应用化工类专业规划教材  
编写委员会

主任 李奠础

副主任 张 歧 林 峰 郑光洪 龚盛昭 葛 虹

委员 (按姓氏笔画排序)

丁文捷	丁 颖	于海军	王玉环	王爱军
黄华章	胡 伟	尹美娟	白嘉玲	冯西宁
刘红波	刘 宏	安红宝	杨东洁	杨丽芳
李文典	李 春	李 景	李 勤	吾国强
吴 卫	吴丽旋	吴雨龙	张 钧	张桃先
陈咏梅	陈瑞珍	郑孝英	赵 宁	胡智华
胡 伟	洪 亮	徐 玲	高 虹	高洪潮
高瑞英	郭会灿	郭建民	黄健光	彭建兵
董 利	韩文爱	税永红	薄新党	

## 本书编写人员

主 编 胡 伟

副 主 编 吾国强 王树华 余考明 苗 育

参编人员 (按照姓氏笔画排序)

王绍勤	冯晓亮	吕延文	朱有良	许建帼
陈科峰	吴周安	周 强	周黎昶	郑土才
徐庐峰	龚海涛	谢建伟	谢 艳	雷 宏
潘绍忠				

## 序

氟化学工业是 20 世纪 60 年代以来兴起的化学工业的重要分支。随着科学技术和经济社会的日新月异与飞速发展，氟化工产业对航空航天、信息通信、生命科学、新能源等新兴产业和可持续发展的传统产业的支撑作用越来越显著。近十多年来，随着中国国民经济的快速增长，借助于高品位萤石资源的优势，我国氟化学工业得到了长足发展，已成为氟化工生产大国，尤其是基础氟化工具备了较强的国际竞争力。

同时，我们要清醒地看到，尽管亚洲是全球氟化工领域发展最活跃的地区，但我国氟化学品的人均消费量还远低于发达国家；国内氟化工产业的整体技术水平尤其是科研创新能力离发达国家还有较大的差距，低水平、同质化的重复建设和恶性竞争，已导致我国氟化学工业面临困境。经济全球化带动的产业全球转移、金融危机引发的世界经济衰退，让我们更加清晰地认识到氟化工产业结构调整 and 转型升级的必要性、紧迫性。我国氟化工的结构调整、产业升级和可持续发展，迫切需要培养大量的专业人才，需要传播已有的知识和经验，需要开展产业融合和技术创新。然而，与其他行业相比，氟化工行业内部技术交流不深，上下游应用脱节，有关生产工艺技术的公开资料很少，至今没有一套完整的氟化工产业参考用书，这些已经成为制约氟化工产业健康发展的重要因素之一。

巨化集团公司从 20 世纪 90 年代进入氟化工行业，通过技术引进、消化吸收、自主创新，形成了比较完整的氟化工产业链，牵头组建了国家氟材料工程技术研究中心，正在努力创建中国氟化工先进制造业基地。巨化氟化工的发展，得到了国家有关部委和浙江省政府的关心和支持，得到了中国氟硅有机材料工业协会、氟化工同行的帮助和指导。作为氟化工骨干企业之一，巨化集团公司很荣幸能够牵头组织编写本书。希望该书的出版，能起到抛砖引玉的作用，为我国氟化工产业的可持续发展尽一点绵帛之力。

值此出版之际，衷心祝愿我国氟化工事业的明天更加灿烂、美好！

巨化集团公司副董事长、总经理



## 前 言

氟是一种非常有元素的元素，氟化合物的独特性能及其广泛应用越来越受到人们的重视，越来越多的企业和科研院校加入到氟化工科研生产和消费领域。行业人士一直希望有一套贴近生产技术的教材，经过两年多的努力终于成稿了。本书重点阐述氟化工的基本生产工艺和技术发展趋势，并系统地介绍氟化物的物性、用途，目的是让大家更科学地认识氟化工产业，促进产、学、研的协作和可持续发展。

本书分上、中、下三册，上册侧重于无机氟化工生产技术，由王树华负责审稿；中册侧重于有机氟化工生产技术，由胡伟、吾国强负责审稿；下册侧重于氟聚合物生产技术，由余考明负责审稿。本书既可以作为氟化工专业技术培训和职业技能培训教材，也可以供氟化工科研、生产和应用领域相关人员参考。

本书由胡伟担任主编。具体编写分工如下：

上册：第一章和第五章的第一、二、四节由王树华编写；第二章和第三章由龚海涛编写；第四章和第五章的第三节由王绍勤编写；中册：第六章由龚海涛编写；第七章第一节由谢艳、吾国强编写；第七章第二节由雷宏、吾国强编写；第七章第三、四节由郑土才、吾国强编写；第八章第一节由朱友良编写；第八章第二节由周强编写；下册：第九章第一节由冯晓亮、朱友良编写；第九章第二节由余考明、许建幅编写；第十章第一节由余考明编写；第十章第二节由许建幅编写；第十一章由王绍勤编写。

在本书的编写过程中，得到中国氟硅有机材料工业协会、浙江省氟化学工业协会、巨化集团公司、衢州学院和国家氟材料工程技术研究中心等单位的大力支持和帮助。原巨化集团公司人力资源部的张则瑜先生曾为本书的筹备和出版多方奔走；多氟多化工股份有限公司侯红军总经理、黎明化工研究院的牛学坤副总工程师分别对无机氟化盐和含氟特种气体章节进行了审查，提出了宝贵意见；巨化集团公司技术中心樊利民先生对本书进行了校审，衢州学院周文军、裴建云两位老师承担了本书部分插图的制作。在此，谨表示衷心地感谢！特别感谢公益性项目“工业制品中多种全氟化合物检测方法研究、风险评估及PFOS、PFOA替代品研究”（2007GYJ031）和国家科技支撑计划项目“专用高性能高分子材料聚合关键技术研究及应用”（2007BA000791）对本书出版的资助。

由于氟化工生产工艺技术历来是比较保密的，能参考的资料不多。并且编写组成员的知识和水平有限，加上时间比较紧迫，书中难免存在差错，敬请广大读者批评指正。

# 目 录

## (上)

<b>第一章 概述</b> .....	1
第一节 氟化工产业链.....	1
第二节 中国氟化工产业现状.....	8
<b>第二章 萤石资源</b> .....	13
第一节 萤石性质和用途 .....	13
第二节 萤石分布现状 .....	19
<b>第三章 氢氟酸</b> .....	24
第一节 概述 .....	24
第二节 萤石法生产路线 .....	28
第三节 主要生产设备 .....	34
第四节 安全生产与劳动保护 .....	37
<b>第四章 无机氟化盐</b> .....	41
第一节 铝用氟化盐 .....	42
第二节 碱金属与碱土金属氟化盐 .....	56
第三节 其他无机氟化盐 .....	91
<b>第五章 精细无机氟化工</b> .....	117
第一节 元素氟.....	117
第二节 特种无机氟化物气体.....	135
第三节 其他无机含氟电子化学品.....	192
第四节 精细无机氟化工的安全与环保.....	210
<b>主要参考文献 (上)</b> .....	220

## (中)

<b>第六章 含氟烃及其替代品</b> .....	225
第一节 概述.....	225
第二节 HCFC、HFC 的生产工艺 .....	232
第三节 替代进展.....	241
<b>第七章 精细有机氟化工</b> .....	254
第一节 含氟药物.....	254
第二节 含氟农药.....	319
第三节 含氟染料.....	342



---

第四节 有机氟中间体.....	346
第八章 含氟表面活性剂与整理剂.....	410
第一节 含氟表面活性剂.....	410
第二节 含氟整理剂.....	420
主要参考文献 (中) .....	451

(下)

第九章 氟树脂.....	457
第一节 聚四氟乙烯.....	458
第二节 可溶性氟树脂.....	536
第十章 氟橡胶与氟涂料.....	608
第一节 氟橡胶.....	608
第二节 氟涂料.....	632
第十一章 氟化工发展展望.....	686
第一节 国家产业政策.....	686
第二节 氟化工产业发展态势.....	687
主要参考文献 (下) .....	699

## 第九章 氟树脂

氟树脂又称含氟聚合物，是分子中含有氟原子的合成树脂的总称，通常可以分为合成树脂和合成橡胶两大类。氟元素是一种反应性能极高的元素，被称为是“化学界顽童”。氟原子一旦与其他元素结合，就会成为耐热、难以被药品和溶剂侵蚀的具有高度安全性能的化合物。同样，当聚合物中部分或全部氢原子被氟原子取代后，该聚合物则会具有很多其他聚合物无法比拟的优越性能，如耐候性、电绝缘性、耐摩擦性和耐化学品性能等。由于其优异的性能，含氟聚合物在航空、汽车、石油和化工等领域得到了广泛的应用。

聚四氟乙烯（PTFE）是含氟聚合物中最主要、应用最广的品种，其他常见的含氟聚合物产品还有以下几种：全氟烷氧基聚合物（PFA）、四氟乙烯和六氟丙烯的共聚物（FEP）、四氟乙烯与乙烯的共聚物（ETFE）、聚偏氟乙烯（PVDF）和聚三氟氯乙烯（PCTFE）等（表 9.1）。

**表 9.1 主要氟聚合物特性和企业**

品种	主要特性	生产企业
聚四氟乙烯 (PTFE)	耐热性、耐药品性、电气特性（高频特性）、不黏性、自润滑性	大金工业、三井-杜邦氟化物、旭硝子-ICI 氟聚合物、Monteflon、Ausimont U. S. A、Dyneon
四氟乙烯-全氟烷基醚共聚物 (PFA)	特性与 PTFE 相当，可熔融加工成形状复杂的制品	三井-杜邦氟化物、大金工业、旭硝子、Dyneon
四氟乙烯-六氟丙烯共聚物 (FEP)	与 PTFE 相比，热性能差，其他性能相同，可熔融加工成型	大金工业、三井-杜邦氟化物、旭硝子
四氟乙烯-乙烯共聚物 (ETFE)	机械强度（抗切断性）、电气绝缘性与耐射线性好	大金工业、旭硝子、杜邦、Dyneon
聚三氟氯乙烯 (PCTFE)	优异的光学性质，机械强度，在极低温度下仍具有尺寸稳定性和耐冲击性	大金工业、3M、Ausimont U. S. A、Atochem
三氟氯乙烯-乙烯共聚物 (ECTFE)	机械强度高，熔融加工性优异	Ausimont U. S. A
聚偏氟乙烯 (PVDF)	机械强度高，耐磨性优异	吴羽化学工业、大金工业、Dyanamit Nobel、Atochem、Atochem North America、Ausimont U. S. A. 、Solva
聚氟乙烯 (PVF)	机械强度高，耐候性好	Ausimont U. S. A. 、Solva、杜邦公司
四氟乙烯-六氟乙烯-全氟烷基醚共聚物 (EPE)	机械强度高，耐候性好	杜邦公司、三井-杜邦氟化物

## 第一节 聚四氟乙烯

聚四氟乙烯（PTFE）是1938年美国杜邦公司的 Royplunkett 博士在研究含氟制冷剂的过程中偶然发现的，它是第一个含四氟乙烯的聚合物。经试验，这种滑润的聚合物不溶解于酸、碱、有机溶剂，而且直到其熔融也只是形成韧性的透明胶体而不发生流动。当时，美国为实现曼哈顿计划正在寻找一种新颖的耐腐蚀材料，用做处理六氟化铀的设备的内衬和密封材料，PTFE的发现恰好满足了这方面的应用要求，所以直到第二次世界大战结束，美国政府还一直对外严守发现这种聚合物的秘密。

目前，PTFE的应用已从最初的航空、航天和军工等国防领域扩展到石油化工、机械、电子电器、建筑、纺织等国民经济的各个领域。PTFE因具有优异的化学稳定性、耐高低温性能、不黏性、润滑性、电绝缘性、耐老化性、抗辐射性等特性，而被称为“塑料王”。

### 一、四氟乙烯（TFE）

四氟乙烯又称氟利昂 1114，英文名称 Tetrafluoroethylene，CAS 号是 116-14-3，分子式为  $C_2F_4$ ，化学式  $CF_2=CF_2$ ，相对分子质量为 100.02。

#### （一）四氟乙烯的理化性质

四氟乙烯属无色、无味、易燃、易爆的可压缩气体和液化气体，易燃。熔点为  $-142.5^{\circ}C$ ，沸点为  $(101.325kPa) -76.3^{\circ}C$ ，临界温度为  $33.3^{\circ}C$ ，蒸气相对密度为 3.5，自燃点为  $180^{\circ}C$ ，高于  $200^{\circ}C$  开始热解，并分解出有毒氟化氢气体。常压下爆炸极限  $11\% \sim 60\%$ ，随压力的升高而变宽。与空气混合易爆，着火时的灭火剂为水，应在防爆间通风低温干燥处储存。

四氟乙烯性质活泼，能发生氢化、氢卤化、卤化、胺化、硝化、磺化及多种烷基取代反应，发生氧化、过氧化反应；本身共聚能生成二聚、环二聚体，长链聚合生成聚四氟乙烯，自聚反应热  $172kJ/mol$ ，根据其特殊的化学键，局部过热易发生歧化反应，引发爆炸的可能。

由于四氟乙烯在高于它的临界温度（ $33.3^{\circ}C$ ）和临界压力（ $4.0MPa$ ）下很容易自聚，并且聚合反应强烈放热，因此四氟乙烯是不能运输的，在储存时需要特别小心，以免发生爆炸。通常在纯的四氟乙烯单体中加入三乙胺类阻聚剂避免自聚。另外杜邦公司曾报道二氧化碳与四氟乙烯混合后，四氟乙烯的稳定性大大提高。

#### （二）四氟乙烯的用途

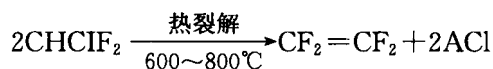
四氟乙烯最主要的用途是作为单体生产各种均聚或共聚的高聚物，可与之共聚的单体有六氟丙烯、乙烯、全氟化醚、异丁烯、丙烯等，用于制造新型的热塑料、工程塑料、耐油耐低温橡胶等，广泛地应用于国防尖端和国民经济各工业部门。

四氟乙烯作为中间体，通过各种反应转变成其他重要的含氟中间体，如六氟丙烯、

六氟含氧丙烷、六氟丙酮、和全氟碘烷调聚物等，并进一步制造出各种有机氟产品。以四氟乙烯五聚体可制备含氟表面活性剂，用做氟蛋白泡沫灭火剂添加剂。四氟乙烯与三氧化硫环加成生成β-磺内酯，由此可制备一系列长链含氟磺酸类化合物。丙烯腈与四氟乙烯于150℃长时间加热则生成2,2,3,3-四氟环丁烷甲腈。

### (三) 四氟乙烯的生产路线

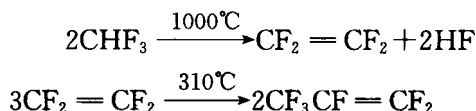
四氟乙烯最早见于1933年O. Ruff等将四氟甲烷在碳极电弧中进行热分解时的产物中，最早的四氟乙烯工业生产技术路线是20世纪40年代末美国采用的二氟一氯甲烷(HCFC22)为原料，通过热裂解制备而得，由于本方法采用的原料是氯仿，而氯仿比较容易得到，从氯仿转化为HCFC22的工艺又比较简单，因此该法被广为采用，直到现在世界各国的公司仍都在采用此路线。



除二氟一氯甲烷热解制四氟乙烯的工艺路线以外，还有许多工艺路线都曾被研究过，主要有以下几条：

#### 1. 氟仿热解

美国Pennsalt公司报道采用氟仿热解制备四氟乙烯，氟仿的分解率为95%，分解产物中有96%的四氟乙烯和全氟丙烯，其中四氟乙烯的单程收率为42.5%，此法的主要优点是将制造二氟一氯甲烷的副产物氟仿加以利用，并可同时获得四氟乙烯和六氟丙烯两种有用的单体，此法的缺点是热解温度很高，产物中有极毒的全氟异丁烯。



#### 2. 由CFC 114制备

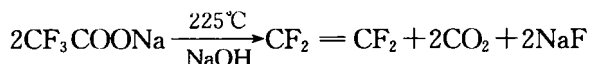
1964年美国Allied公司报道，CFC 114与H<sub>2</sub>在375~430℃通过催化剂Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO-BaO制四氟乙烯，根据意大利Montedison公司于1970年报道，现已能用乙烯直接一步氟氯化合成，产率可达95.6%。这为石油气制备四氟乙烯的工艺路线广开门路。但由于CFC 114采用钠汞齐催化剂脱氯，使制备复杂。

#### 3. 由CFC 12制备

1970年意大利Montedison公司报道CFC 12同时脱氯和二聚来制备四氟乙烯，CFC 12在有机极性溶剂DMF或碳酸丙烯酯中有钠汞齐促进剂及阻聚剂萘二烯存在时脱氯二聚，气体中98%是四氟乙烯。这条路线由于甲烷一步氟氯化制CFC 12工艺取得成功，同时用CFC 12脱氯二聚生成四氟乙烯可以避免产生含氢的杂质。但由于采用钠汞齐作催化剂，使工艺复杂。

#### 4. 三氟乙酸热解

美国3M公司的La Zerte研究将三氟乙酸钠与10%~20%的氢氧化钠粉末混合，并在200℃以上的温度下加热制备四氟乙烯。由于原料有水分存在，生成的副产物中有氯仿，而使四氟乙烯分离困难，很难得到高纯的四氟乙烯单体。



### 5. PTFE 热分解制备

PTFE 热分解法多用于实验室制备四氟乙烯单体。Lewis 和 Naylor 在 1947 年曾发表了关于 PTFE 于真空下进行热解的文章, 在 600~700℃ 时, 压力大于 1470Pa 可得到四氟乙烯 (TFE)、六氟丙烯 (HFP) 和全氟异丁烯 (*i*-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>); 在 400~700Pa 压力下裂解产物是 TFE 和 HFP; 而低于 49Pa 压力只得到 TFE。其后, Madorsky 等也报道了相同的结果。PTFE 粉在 200mL 石英烧瓶中与 5~20Pa 压力下, 加热至 600~650℃ 并维持 0.5h 可得到纯的 TFE。产率为 90%~96%, 过程非常安全。

采用本法制备四氟乙烯时, 当温度高于 200℃, PTFE 就开始缓慢分解; 高于 415℃ 发生解聚, 析出气态分解物; 高于此温度分解反应便以很大的速度进行, 温度越高, 分解速度越快, 其分解产物主要是 TFE、HFP、*i*-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> 等, 因此 PTFE 大量分解是很危险的。*i*-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> 是极毒物质, 其毒性比光气大 10 倍; 而 TFE 与空气接触易生成极不稳定的过氧化物, 过氧化物很易爆炸且分解时生成高毒性的氟光气。

综上所述, 尽管实验室、中试甚至部分工业化装置从多种途径都制备得到了四氟乙烯, 但迄今为止工业上仍以 HCFC 22 制四氟乙烯的工艺路线为主, 以下将主要介绍此工艺路线。

#### (四) 由 HCFC 22 热解制造四氟乙烯技术

采用 HCFC 22 热解制造四氟乙烯技术主要有以下几种:

##### 1. 热裂解法

这是美国杜邦公司最早开发并进行工业化的生产方法。

HCFC 22 在一般的管式炉中于 800~900℃, 在常压和没有稀释剂的情况下进行热解。当 HCFC 22 转化率为 35% 时, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> 的产率为 90%~95%, 而转化率为 90% 时, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> 产率只有 30%。因此为了保持 C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> 高产率, HCFC 22 转化率只能降低到 25%~35%。除杜邦公司以外, 早期的英国 ICI 公司、日本的三井氟化学公司和法国的 Atochem 公司都是采用 HCFC 22 热裂解技术。前苏联也是采用此法生产四氟乙烯的。

此法的优点是方法简便, 设备简单, 技术成熟, 较容易实现工业化。主要缺点是 HCFC 22 转化率比较低, 设备的生产能力比较低, 未反应的 HCFC 22 原料在设备中循环, 大大降低了设备利用率。此外, 热解气中高沸物显著增多, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> 产率不易提高, 另外当热解管由小放大时, 往往带来传热不均匀等弊病。

##### 2. 水蒸气稀释热解

这是 20 世纪 50 年代末至 60 年代初发展起来的新工艺, 由于该法转化率高, 副产物少, 产率高, 它已成为工业上制取四氟乙烯的重要方法之一。目前以此法用于工业生产的有日本大金公司、英国的 ICI 公司和德国的 Hoechst 公司等, 我国的济南化工厂、阜新氟化学总厂和泰州电化厂以此技术生产, 其规模都在千吨/年。

过热水蒸气稀释热解方法是以高于热解温度的过热水蒸气作为热载体, 与预热到接近反应温度的 HCFC 22 原料预先进行混合并热解, 过热水蒸气一方面提供热解所需之

能量,另一方面降低了 HCFC 22 分压,获得了较好的效果。

此法的主要缺点是需要建立一套产生过热水蒸气的设备,同时由于水蒸气并不参与反应,所以反应后全部水蒸气又变成常温的水,因此能量消耗很大,其次水蒸气过热炉的开停车周期很长,升温 and 降温都不能很快,也不宜操作。

### 3. 深度热解

1963年西德 Hoechst 公司在 940℃于铂金管中将 HCFC 22 热解气中除去四氟乙烯后的残液与新鲜 HCFC 22 一起热解,可使 HCFC 22 转化率提高到 84%,四氟乙烯产率可达 94%,同时西德 Kali 公司于 1970~1971 年发表用 MIBK (甲基异丁基酮)作溶剂对上述热解气进行分离的专利,可得到纯度 99%以上的四氟乙烯,但尚未用于工业生产。

杜邦公司曾于 1963 年研究 HCFC 22 深度热解同时制四氟乙烯和全氟丙烯。如将 HCFC 22 于 700~900℃以 0.1s 接触时间在管式炉中热解。HCFC 22 转化率控制在 86%~94%,产物中  $C_2F_4$  含量显著降低,但四氟乙烯、六氟丙烯和八氟环丁烷(即有用氟烃)的质量分数可保持在 70%以上。日本旭硝子公司于 1965 年在杜邦公司基础上进一步改进热解设备和工艺条件,用 90%物质的量 HCFC 22 和至少含 10%物质的量  $C_2F_4$  的混合物,在无 HCl 存在下通过二个管式反应器进行热解,使  $C_2F_4$  的总产率提高到 75%以上,两者的比例可以自由调节,而不受 HCFC 22 转化率的限制。甚至 HCFC 22 转化率很高时,亦不使无用的高沸物增加,因此与以往热解方式相比,这种热解方式可提高生产效率,如果生产厂重视联产品  $C_3F_6$  的利用,还可省去一套用  $C_2F_4$  生产  $C_3F_6$  的生产装置,这对提高设备利用率,降低成本极为有利。但由于产物比较复杂,三废较多,分离提纯方面的负担加重,同时不易扩大生产,因此尚未见到用于工业生产的报道。

### 4. 催化热解

杜邦公司早期曾研究用金属氯化物作催化剂进行小试,在 700℃,  $1.013 \times 10^5$  Pa 下可使 HCFC 22 热解气中 HCFC 22 质量分数为 85.7%,而  $C_2F_4$  质量分数为 13.7%。大金公司用铜或氯化亚铜作催化剂,当 HCFC 22 转化率为 65%~70%时,  $C_2F_4$  产率为 95%,产物中三氯乙烯很少,并且在采用大口径热解管时  $C_2F_4$  产率未下降,可用于扩大生产,但未报道催化剂的寿命和活化方法,估计铜与热解时产生的 HCl 和少量 HF 发生反应而消耗,无工业生产价值。美国 Mobil 石油公司于 1963 年申请专利,用 Zn 交换的 13X 分子筛作催化剂,在 500~600℃时, HCFC 22 转化率为 20%,  $C_2F_4$  产率为 90%,若 HCFC 22 转化率提高 90%,  $C_2F_4$  仍保持 85%的产率,而 HCFC 22 热裂解在同样高的转化率时,  $C_2F_4$  产率只有 30%。虽然从催化热解的工艺特点来看,可以在高转化率下得到高产率的  $C_2F_4$ ,但由于目前还未找到合适的催化剂,尚处于研究阶段,离工业实际应用还有较大距离。

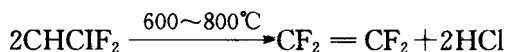
综上所述,目前可用于工业生产的 HCFC 22 热解制  $C_2F_4$  的方法主要有二种:热裂解和水蒸气稀释热解。

### (五) HCFC 22 热解反应的化学反应机理

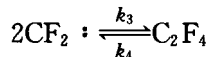
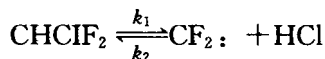
HCFC 22 热解过程很复杂,热解产物有 30 多个组分。主产物是四氟乙烯,副产物

除氯化氢外, 还有全氟丙烯、八氟环丁烷、四氟氯乙烷、三氟氯乙烷、二氟二氯甲烷及含氢氟烯烃, 此外还有 CO、HF 等。在高温下, HCFC 22 热解的反应复杂程度随着转化率提高而增加。目前还不能解释所有副产物的生成机理。根据研究, 比较一致认为该均相吸热反应的初期产物是四氟乙烯和氯化氢, 低转化时属于一级反应。随着转化率的提高,  $C_2F_4$  浓度随之增加, 但到高转化时, 随着副产物的出现而逐渐下降。若反应继续进行, 反应愈偏离一级反应。

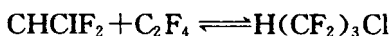
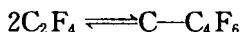
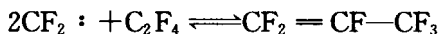
HCFC 22 热解生成四氟乙烯的反应总方程式如下:



该反应第一步是  $\text{CHClF}_2$  先分解成  $\text{CF}_2\cdot$  和  $\text{HCl}$ , 是吸热反应。第二步是  $\text{CF}_2\cdot$  二聚生成四氟乙烯, 是微放热反应。



上述二步反应都是可逆的。进一步研究了产物的浓度和接触时间的关系后, 认为该反应的主要副反应是:



HCFC 22 热解反应是单分子离解反应, 根据 HCFC 22 分子中各种离解能不同 C—Cl 键为 326kJ/mol, C—H 键为 87.413kJ/mol, C—F 键为 1485kJ/mol, 受热时, 首先脱氯, 其次脱氢, 氯和氢很容易结合成稳定的 HCl, 而 C—F 键一般不易断开, 因此  $\text{CHClF}_2$  脱掉氯和氢后, 即生成了活泼的  $\text{CF}_2\cdot$  自由基。  $\text{CF}_2\cdot$  自由基除自聚倾向外还与产物碰撞, 生成一系列副产物。

### 1. 温度对平衡的影响

这是一个吸热反应, 600℃ 时 1molHCFC 22 脱去 1mol HCl 所需吸收的热量为 127.7kJ/mol, 其在不同温度下的平衡常数见表 9.2。

表 9.2 不同温度下的平衡常数

温度/℃	平衡常数/Pa	温度/℃	平衡常数/Pa
500	$9.17 \times 10^2$	700	$5.40 \times 10^4$
600	$8.88 \times 10^3$	800	$2.34 \times 10^5$

HCFC 22 脱氯化氢的反应在温度较低时平衡常数均很小, 从平衡常数与温度分析, 平衡常数随温度的升高而增加。因此, 提高反应温度有利于提高热解反应的平衡转化率。

## 2. 压力对平衡的影响

表 9.3 不同温度不同压力下的平衡转化率

温度/°C		500	600	700	800
压力 /Pa	$0.1 \times 10^5$	$4.25 \times 10^5$	$6.6 \times 10^5$	$8.2 \times 10^5$	$9.27 \times 10^5$
	$1.013 \times 10^5$	$2.33 \times 10^6$	$4.25 \times 10^6$	$6.08 \times 10^6$	$7.6 \times 10^6$

由表 9.3 可知：

(1) 减压下操作比常压操作时，可提高 HCFC 22 平衡转化率。

(2) 欲达到相同的平衡转化率，采用减压操作所需的反应温度比在常压下操作至少可降低 100°C。

## 3. 惰性气体影响

虽然脱氯化氢的反应在减压下操作，可在较低反应温度获得较高的平衡转化率。但工业上在高温下进行减压操作是不安全的，因此必须采取其他措施。降低反应物的分压有两种方式，一是采用减压操作；二是采用惰性气体作稀释剂。

工业上常用的惰性稀释剂是水蒸气。它具有许多优点：与产物易于分离；热容量大；不仅提高了平衡转化率，而且可抑制副反应。表 9.4 列出了总压力为  $1.013 \times 10^5$  Pa 有水蒸气稀释剂存在下的平衡转化率。

从表 9.4 中可知：水蒸气用量比增加，HCFC 22 的平衡转化率随之增加。但当稀释比超过一定值时，HCFC 22 平衡转化率的提高就非常缓慢。如再增加水蒸气的用量，不仅对提高 HCFC 22 平衡转化率无显著作用，反而使能量消耗增加，故在选用水蒸气用量比时，必须做技术经济指标总的衡量。

表 9.4 不同温度不同稀释比时的平衡转化率

温度/°C		500	600	700	800	900
稀释比 (摩尔比)	3	32	54	72	84	89
	6	37	59	76	86	91
	9	40	63	79	87	92
	12	43	65	81	88	93

## 4. 主副反应在热力学上的竞争

充分研究该反应的副反应机理后认为：副反应都是由  $CF_2 \cdot$  自由基所引起的连串反应，其趋势是生成分子质量较大的副产物，这些反应一般都是放热反应。而主反应是吸热反应，放热反应在热力学上的推动力较大，在高温下副反应与主反应相比，副反应相对占优势。

综上所述：

(1) 温度对平衡转化率的影响是增加反应温度，反应的平衡常数提高，反应的平衡转化率提高。

(2) HCFC 22 的热解主反应是一吸热反应，又是一增加体积的反应，故提高反应



温度、降低反应压力对提高平衡转化率有利。

(3) 该反应采用水蒸气稀释，可起到降低反应物分压的作用，从而提高 HCFC 22 平衡转化率。但水蒸气用量比过大，对反应“增益”作用不大。

(4) 主副反应在热力学上的竞争，副反应相对占优势。

### (六) HCFC 22 热解生产四氟乙烯的工艺流程

#### 1. 热裂解

##### 1) 工艺流程图

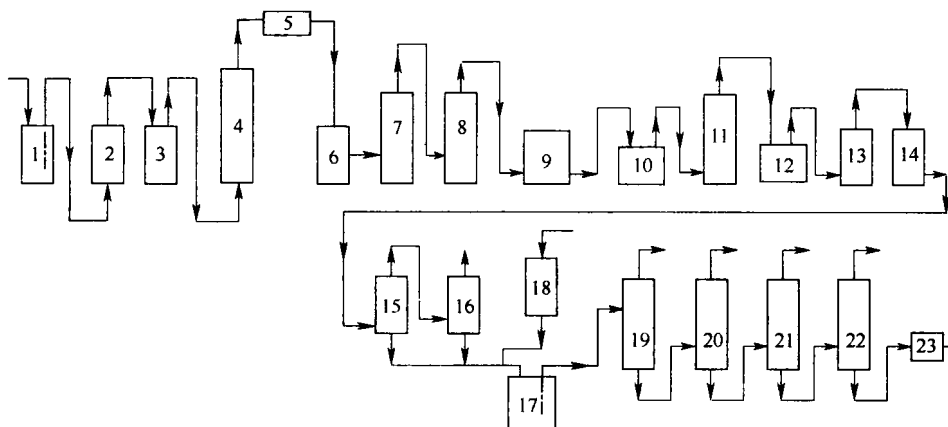


图 9.1 HCFC 22 热裂解工艺流程图

1. HCFC 22 贮槽；2. 汽化器；3. 缓冲器；4. 热解炉；5. 急冷器；6. 文丘里；7. 水洗塔；8. 碱洗塔；9. 气柜；10. 一级压缩机；11. 冷冻脱水机；12. 二级压缩机；13. 分油器；14. 硅胶干燥器；15. 预冷器；16. 尾气冷凝器；17. 中间槽；18. 三乙胺槽；19. 脱水塔；20. 精馏塔；21. 单体回收塔；22. HCFC 22 回收塔；23. 残液贮槽

##### 2) 工艺流程叙述

新鲜和回收的 HCFC 22 在贮槽中混合，经汽化器进入热解炉，反应产物离开反应器后通过冷却，经水洗、碱洗除去盐酸后进入气柜，水洗废液去中和池达到排污要求后排放。

热解气自气柜通过压缩再经冷却脱水，并通过除油器除油，硅胶干燥器干燥使含水量  $< 100 \times 10^{-6}$ ，再送入中间冷凝器，尾气冷凝器液化，某液体进入裂解液中间槽，槽中加阻聚剂，并加热升压后进入分馏系统。

裂解液自中间槽进入 1# 脱气塔，塔顶气体排空或返回气柜，塔釜组分进入 2# 精馏塔，塔顶由侧线收集纯四氟乙烯进入单体贮槽，塔底组分进入 3# 单体回收塔。3# 塔塔顶组分返回气柜，塔釜 HCFC 22 的重组分进入 4# HCFC 22 回收塔，在塔顶收集回收 HCFC 22 并返回裂解系统，塔釜残液定期装钢瓶。

##### 3) 热解工艺条件

热解温度：750~850℃（炉温 800~900℃）

物料停留时间：0.05~0.1s

HCFC 22 转化率：30%~40%