



(43) 申请公布日 2015.08.19

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

1. 用于制备 1-氯-3,3,3-三氟丙烯 (1233zd) 的高压方法的反应器和搅拌器, 所述 1-氯-3,3,3-三氟丙烯由 1,1,1,3,3-五氯丙烷 (240fa) 与 HF 的反应获得, 其中所述搅拌器包括一种或多种以下改进:

- (a) 带有惰性隔离液的双机械密封件或单密封件;
- (b) 所述密封件的旋转面上的陶瓷部件或陶瓷涂层;
- (c) 所述密封件的静止面上的陶瓷部件或陶瓷涂层;
- (d) 由弹性蓄能 Teflon 构造的接液 O 型圈和 PTFE 楔形或动态 O 型圈设计; 和
- (e) 由耐腐蚀合金构造的搅拌器的接液金属表面。

2. 权利要求 1 的反应器和搅拌器, 其中所述耐腐蚀合金包括镍合金。

3. 权利要求 2 的反应器和搅拌器, 其中所述镍合金选自 Alloy 020、Hastelloy 合金和 Inconel 合金。

4. 权利要求 1 的反应器和搅拌器, 其中所述隔离液包含氟碳润滑油。

5. 权利要求 1 的反应器和搅拌器, 其中所述陶瓷部件或陶瓷涂层包含碳化硅。

6. 权利要求 1 的反应器和搅拌器, 其中所述弹性蓄能 Teflon 包括 OMNISEAL 商标。

7. 权利要求 1 的反应器和搅拌器, 其中所述反应器压力范围为 150psig-600psig。

8. 权利要求 1 的反应器和搅拌器, 其中所述反应器压力范围为 230psig-500psig。

9. 权利要求 1 的反应器和搅拌器, 其中所述反应器压力范围为 350psig-450psig。

10. 权利要求 1 的反应器和搅拌器, 其中所述反应器温度范围为 90°C -145°C。

用于 1-氯-3,3,3-三氟丙烯制备方法中的反应器和搅拌器

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请依据 35 U.S.C. 119(e) 要求 2012 年 9 月 6 日提交的共有美国临时申请序列号 61/697,373 的国内优先权,由此将其公开内容在此引入作为参考。

背景技术

[0003] 本发明涉及对用于 1-氯-3,3,3-三氟丙烯 (1233zd) 制备方法中的反应器和搅拌器的改进设计,该 1-氯-3,3,3-三氟丙烯得自于 1,1,1,3,3-五氟丙烷 (240fa) 和 HF 的反应。该化合物 1233zd 是一种低全球变暖化合物,其具有作为高全球变暖材料的替代物的应用,例如应用于发泡和气溶胶推进剂。

[0004] 本文使用的名称 1233 指的是所有的三氟,单氯丙烯,即具有通式 $C_3H_2ClF_3$ 的烯烃化合物。本文使用的名称 1233zd 通常指的是 1,1,1-三氟-3-氯丙烯,无论其是顺式还是反式。本文使用术语“顺-1233zd”和“反-1233zd”来分别描述顺式-和反式-1,1,1-三氟-3-氯丙烯。因此名称“1233zd”在其范围内包括顺-1233zd,反-1233zd 和这些的所有组合物和混合物。

[0005] 美国专利号 6,844,475 教导了一种用于在低压和在低于 150°C 的温度下由 240fa 生产 1233zd 的方法。由此将该专利的公开内容在此引入作为参考。

[0006] 美国专利号 6,362,383 教导了一种制备 1,1,1,3,3-五氟丙烷 (245fa) 的方法,其通过如下步骤获得:(1) 第一反应步骤,其中在液相中在第一氢氟化催化剂的存在下,在适合获得包含大量 1-氯-3,3,3-三氟丙烯 (1233zd) 的反应产物的混合物的条件下,使 1,1,1,3,3-五氟丙烷 (240fa) 与氟化氢反应,和 (2) 第二反应步骤,其中在液相中在第二氢氟化催化剂的存在下,使获得自第一步骤的 1-氯-3,3,3-三氟丙烯 (1233zd) 与氟化氢反应,且优选同时使氟化氢连续进料,以获得 1,1,1,3,3-五氟丙烷 (245fa)。由此将该专利的公开内容在此引入作为参考。

[0007] 美国专利公开号 2012-0296127 公开了一种在中等温度下操作来生产 1233zd 的高压方法。由此将该文献的公开内容在此引入作为参考。在该方法中,氟化氢 (HF) 用作原料并且产生作为副产物的 HCl。该方法要求搅拌。由于反应中使用和产生的化学品的腐蚀性,设计具有适当寿命的搅拌器是一种挑战。

[0008] 本发明提供在此用于进行该方法的合适的反应器和特别地搅拌器,其中搅拌器由抵抗该反应的腐蚀性化学品的作用的材料构造而成。

[0009] 发明概述

[0010] 本发明涉及对用于制备 1-氯-3,3,3-三氟丙烯 (1233zd) 的高压方法的液相反应器和搅拌器的改进设计,该 1-氯-3,3,3-三氟丙烯由 1,1,1,3,3-五氟丙烷 (240fa) 与 HF 的反应制得,其中产生作为副产物的 HCl。考虑到该方法要求搅拌,反应器容器和搅拌器二者都必须由耐腐蚀材料制造,以具有为进行该方法的有效寿命。

[0011] 因此,本发明的一个实施方式涉及用于制备 1-氯-3,3,3-三氟丙烯 (1233zd) 的高压方法的反应器和搅拌器,该 1-氯-3,3,3-三氟丙烯由 1,1,1,3,3-五氟丙烷 (240fa)

与 HF 的反应制得,其中所述搅拌器包括一种或多种以下改进:

[0012] (a) 带有惰性隔离液的双机械密封件(double mechanical seal)或单密封件;

[0013] (b) 将陶瓷(部件或涂层)用于密封件的旋转面上;

[0014] (c) 还可将陶瓷(部件或涂层)用于密封件的静止面上;

[0015] (d) 由弹性蓄能 Teflon(spring-energized Teflon) 构造的接液 O 型圈和 PTFE 楔形或动态 O 型圈设计;和

[0016] (e) 由合适的耐腐蚀合金构造的搅拌器的接液金属表面。

[0017] 在催化剂存在或不存在下,240 和 HF 的高压液相反应产生包含 1233zd, 副产物, HCl 和未反应的 HF 的产物料流。在某些实施方式中,压力范围为 150psig-600psig。在某些实施方式中,更优选的压力范围为 230psig-500psig, 且最优选的压力范围为 350psig-450psig。

[0018] 在某些实施方式中,催化剂选择选自已知的路易斯酸催化剂。优选的催化剂为 TiCl_4 或 SbCl_5 , 更优选的是 TiCl_4 。在某些实施方式中,最优选的选择为不使用任何催化剂的反应器的操作。

[0019] 在反应流中观察到的典型副产物为 1233zd 的前体,例如 241fa, 242fa 和 243fa。使用已知的技术可以容易地从反应料流中分离这些物质并回收。

[0020] 在制备 1233zd 的高压方法的一个实施方式中,在高压下操作,使反应物 240fa 和 HF 进料至连续搅动或搅拌的反应器,其具有本文描述的改进的搅拌器设计,和;

[0021] (a) 蒸馏所得到的包含 1233zd, HCl, HF, 和其它副产物的产物料流,并且将富含 HF 的底部产物回收循环至反应器中;

[0022] (b) 将来自蒸馏塔的塔顶产物进料至第二蒸馏塔以移除 HCl;

[0023] (c) 塔顶料流中的 HCl 用水洗涤并且作为水性溶液回收;

[0024] (d) 然后使来自第二蒸馏塔的底部料流相分离以回收 HF;

[0025] (e) 使相分离的富 HF 顶层循环回到反应器;和

[0026] (f) 将包含所需的 1233zd 的相分离底层组分洗涤,干燥和蒸馏以满足商业产品规格。

[0027] 如上所述,在生产 1233zd 的高压方法中,反应器的操作条件是极其侵蚀性的并且该方法使用在这些反应条件下为高度腐蚀性的反应物材料。已发现对于本文设计的搅拌器特别优选某些设计特征,包括:

[0028] (a) 带有惰性隔离液(例如氟碳润滑油)的双机械密封件或单密封件;

[0029] (b) 将碳化硅(部件或涂层)用于密封件的旋转面上;

[0030] (c) 还可将碳化硅(部件或涂层)用于密封件的静止面上;

[0031] (d) 由弹性蓄能 Teflon(例如 St. Gobain 制造的 OMNISEAL 商标)构造的接液 O 型圈和 PTFE 设计或动态 O 型圈设计;

[0032] (e) 由合适的镍合金(例如 Alloy 20, Hastelloy 合金或 Inconel 合金)构造的搅拌器的接液金属表面。

[0033] 本领域普通技术人员应理解,本发明符合本文描述的本发明的任何特殊方面和/或实施方式中的任何特征可以与一个或多个本文描述的本发明的任何其它方面和/或实施方式中的任何其它特征相结合,视情况进行改进以确保组合的相容性。这种组合被认为

是通过本公开内容可预期的本发明一部分。

[0034] 应理解,前面的概略描述和后面的详细描述均是仅仅是示例性和解释性的,并不是对如所要求保护的本发明的限制。在本文公开的本发明的说明书和实践的基础上,它其它的实施方式对本领域技术人员来说是显而易见的。

附图说明

[0035] 图 1 显示了本发明优选的搅拌器设计。

[0036] 图 2 显示了本发明优选的连续搅拌罐反应器容器设计。

[0037] 发明详述

[0038] 如上所述,在生产 1233zd 的高压方法中,反应器的操作条件是极其侵蚀性的(例如 140℃和 400psig),并且该方法使用在这些反应条件下为高度腐蚀性的反应物材料。该方法要求搅拌以使反应进行。就此而言,该搅拌器的设计对在苛刻条件下确保合适的操作寿命是至关重要的。本发明提供这样的反应器和搅拌器设计。

[0039] 搅拌器设计的关键特性:

[0040] (a) 带有惰性隔离液(例如氟碳润滑油)的双机械密封件。

[0041] (b) 碳化硅陶瓷(或类似物)在密封件的旋转面上。

[0042] (c) 还可以将碳化硅陶瓷(或类似物)用于密封件的静止面上。

[0043] (d) 全氟化弹性体 O 型圈和 PTFE 楔形设计。

[0044] (e) 由合适的镍合金(例如 Alloy 20, Hastelloy 合金或 Inconel 合金)构造的搅拌器的接液金属表面。

[0045] 如图 1 所示,根据本发明的搅拌器包括双机械密封件,所述双机械密封件由旋转面上的陶瓷材料(例如碳化硅和等价物),由合适的镍合金构造的接液部件和弹性蓄能 O 型圈构成。该搅拌器可以安装在顶部或底部安装位置。

[0046] 如图 2 所示,根据本发明的反应器容器包括如图 1 设计的搅拌器,合适的镍,合金(固体或包层(c1ad))的构造材料,并且可包括外部或内部加热或冷却体系。该设计可以修改来使反应物以液相或气相进料,并且可以进料至容器的底部或顶部。

[0047] 耐腐蚀合金是已知的并且是使用在本发明的反应器容器和搅拌器的结构中的优选材料。一些市售的耐腐蚀合金包括如下:

[0048] (a) Nickel 200

[0049] Nickel 200 是工业纯(99.6%)的锻制镍。其具有好的机械性能和对许多腐蚀环境具有优异的抵抗性。

[0050] (b) Monel® 400

[0051] Monel®镍-铜合金 400 是可以仅通过冷加工硬化的固溶体合金,其在宽的温度范围内具有高的强度和韧性,并且对许多腐蚀环境具有优异的抵抗性。

[0052] (c) Inconel® 600

[0053] Inconel®镍-铬-铁合金 600 是用于要求耐腐蚀和耐热的应用的标准工程材料。该合金显示出在高温下或在腐蚀性溶液中对氧化条件的抵抗性。

[0054] (d) Inconel® 625

[0055] Inconel®镍铬合金 625 因其高强度、优异的加工性(包括接合)和突出的耐腐蚀

性而被使用。

[0056] (e) INCO C-276

[0057] INCO 合金 C-276 因其在广泛的苛刻介质中的突出的耐腐蚀性而被公知。高的镍和钼含量提供了在还原环境中良好的耐腐蚀性,同时铬赋予对氧化介质的抵抗性。

[0058] (f) Incoloy® Alloy 800

[0059] Incoloy® 合金 800 是广泛用于设备构造的材料,其必须具有高强度并抗氧化、抗碳化以及抵抗其它暴露于高温下的不良影响。合金中的铬赋予耐氧化性和耐腐蚀性。

[0060] (g) Incoloy® 825

[0061] Incoloy® 合金 825 是添加了钼、铜和钛的镍-铁-铬合金。该合金的化学组成被设计为提供对许多腐蚀性环境的优越的抵抗性。

[0062] (h) Alloy 020

[0063] INCO 合金 020 是添加了铜和钼的奥氏体镍-铁-铬合金。镍含量使 INCO 合金 020 对氯离子应力腐蚀破裂具有抵抗性。铜和钼赋予对还原环境的抵抗性。钼含量还提供对点蚀和缝隙腐蚀的良好的抵抗性。铬赋予对氧化环境的抵抗性。

[0064] (i) Hastelloy®

[0065] Hastelloy® 是一系列由冶金工业宽泛地归类在材料术语“超合金”或“高性能合金”下的二十二种不同的高度抗腐蚀性金属合金的商标名。主要的合金成分通常是过渡金属镍。

实施例

[0066] 搅拌器由 Alloy 20 接液部件和具有氟碳润滑油隔离液的双机械密封件,所有密封面上的碳化硅,弹性蓄能 TeflonO 型圈和 PTFE 楔形体系构成,其在 100-400psig 和 90-145℃ 的条件下在由 HF 和 HCC-240 生产 HFCO-1233zd 的方法中运行。该搅拌器成功运行若干个月。

[0067] 比较例 1

[0068] 搅拌器由 Alloy 020 接液部件和具有氟碳润滑油隔离液的双机械密封件,所有密封面上的碳化硅,全氟化弹性体 O 型圈和 PTFE 楔形体系构成,其在 100-400psig 和 90-145℃ 的条件下在由 HF 和 HCC-240 生产 HFCO-1233zd 的方法中运行。该搅拌器密封体系在运行三周后由于全氟化弹性体接液 O 型圈的化学侵蚀而失效。

[0069] 比较例 2

[0070] 搅拌器由 Alloy 020 接液部件和具有氟碳润滑油隔离液的双机械密封件,旋转密封面上的碳化钨,全氟化弹性体 O 型圈和 PTFE 楔形体系构成,其在 100-150psig 和 90℃ -100℃ 的条件下在由 HF 和 HCC-240 生产 HFCO-1233zd 的方法中运行。该搅拌器密封体系在运行两周后由于密封面的失效而失效。

[0071] 除非上下文清楚地指出,否则如本文所用的单数形式“一个”、“一种”和“这个”包括复数。此外,当用量、浓度或其它值或参数以或者范围,优选范围或者上位优选值和下位优选值的列表给出时,应理解为明确地公开了由任何上位范围限值或优选值和任何下位范围限值或优选值的任何对形成的所有范围,无论这些范围是否被分别公开。当本文陈述数

值的范围时,除非另有说明,否则该范围意在包括其端点,和范围内的所有整数和分数。当定义范围时,不应理解为本发明的范围被所陈述的特殊值限制。

[0072] 应理解上面的说明书仅是对本发明的解释。在不背离本发明的情况下,本领域技术人员可提出各种替代和修改。因此,本发明意图包括所有落入所附权利要求书范围内的此类替代,修改和变化。

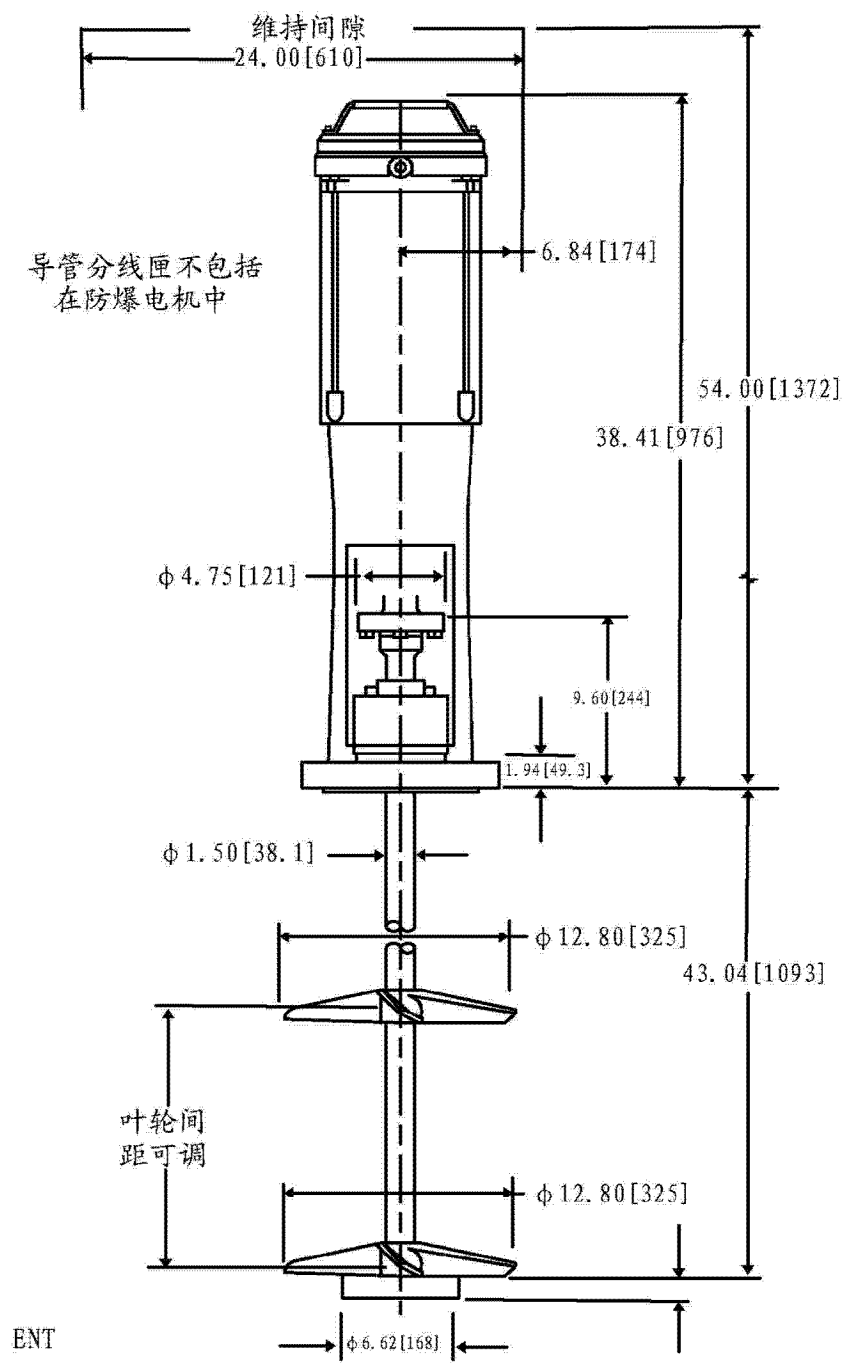


图 1

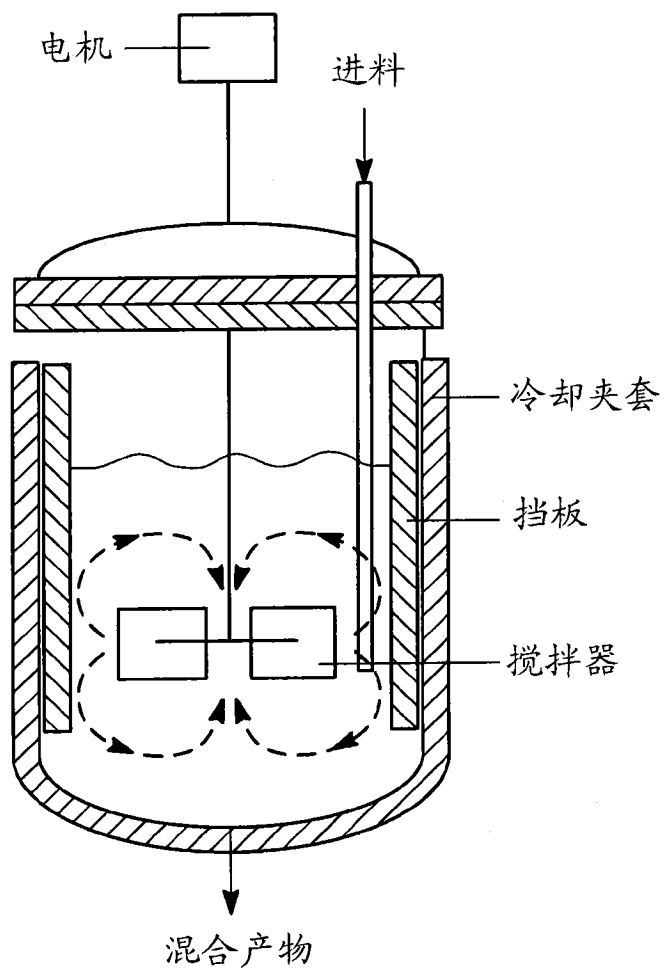


图 2