



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101365669 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 20

(21) 申请号 200780001866. 2

B01J 8/04 (2006. 01)

(22) 申请日 2007. 01. 03

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

US 4859747 A, 1989. 08. 22,

11/326, 379 2006. 01. 04 US

审查员 刘广南

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 07. 03

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/000171 2007. 01. 03

(87) PCT申请的公布数据

W02007/089386 EN 2007. 08. 09

(73) 专利权人 霍尼韦尔国际公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 M·H·卢利

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 马崇德 范赤

(51) Int. Cl.

C07C 17/013 (2006. 01)

C07C 19/08 (2006. 01)

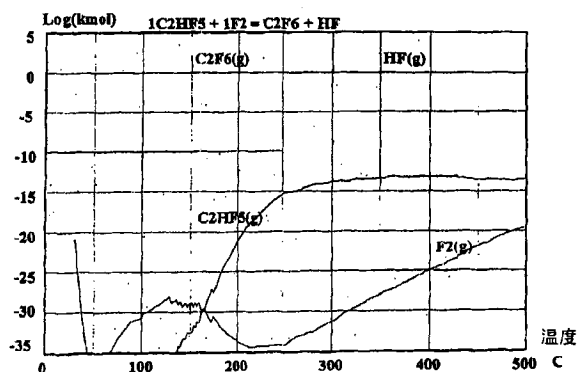
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

改进的氟化反应器

(57) 摘要

本发明公开了一种氟化反应,有机化合物接触元素氟被氟化, HF 作为副产物生成,其中元素氟在存在氟化物吸附成分的条件下接触有机化合物,使 HF 或者另一种含氢副产物的量减少或消除。还公开了氟化反应反应器的具体实施方式。



1. 一种烃或卤代烃的氟化反应,包括基本上由所述烃或卤代烃组成的反应器进料与元素氟反应器进料接触,其中 HF 及任选的其它含氢化合物作为副产物生成,其中改进包括在包含相对于所述烃或卤代烃和所述元素氟的摩尔量超过化学计量的氟化物吸附成分的反应区中将所述的元素氟和所述烃或卤代烃接触,以便使 HF 或其它含氢副产物的量减少或消除。

2. 权利要求 1 的反应,其中所述的氟化物吸附成分包括选自碱金属卤化物和碱土金属卤化物的化合物。

3. 权利要求 2 的反应,其中所述的氟化物吸附成分包括氟化钠。

4. 权利要求 1 的反应,进一步包括在所述的成分吸附了 HF 后用基本不含 HF 的氟化物吸附成分替换所述的氟化物吸附成分的步骤。

5. 权利要求 1 的反应,进一步包括在所述的接触步骤后通过加热所述成分到 HF 解吸的温度而再生所述的氟化物吸附成分的步骤。

6. 权利要求 5 的反应,其中所述的加热步骤包括在惰性气流下加热所述的氟化物吸附成分以移除所述解吸的 HF。

7. 权利要求 1 的反应,其中所述的反应进一步包括检测由所述反应生成的 HF 或其它含氢副产物量的步骤,和当检测到所述副产物数量增加时,替换或再生所述的氟化物吸附成分,或者改变所述烃或卤代烃和所述元素氟供应方向到提供了基本无 HF 的氟化物吸附成分的另一个反应器。

8. 权利要求 1 的反应,其中所述的氟化物吸附成分提供至提供了所述烃或卤代烃和所述元素氟的第一个反应器,和所述反应还包括的步骤包括改变所述烃或卤代烃和所述元素氟供应方向从所述第一个反应器到提供了基本无 HF 的氟化物吸附成分的第二个反应器。

9. 权利要求 1 的反应,其中所述烃或卤代烃是氟代烃。

10. 权利要求 1 的反应,其中所述烃或卤代烃是 C_2HF_5 。

改进的氟化反应器

[0001] 发明背景

[0002] 本发明涉及使用元素氟的氟化反应的改进,其中 HF 形成副产物。特别是,本发明涉及氟化反应,其反应物在 HF 吸附成分存在下接触,使任何形成的 HF 从反应体系中被移除,从而阻止其它不希望的含氢副产物的形成。本发明还涉及具有填充满 HF 吸附成分的反应区的改进的氟化反应器。

背景技术

[0003] 元素 F(F_2) 与许多原料,特别是有机化合物反应可以完全放热,且 CF_4 通常是热力学优选的反应产物。多种反应器设计已被提出来控制这种反应和允许氟化反应停顿在不利于生成高产率 CF_4 处。例如,US4377715 描述了在一个控制方式中应用多孔管反应器接触氟和有机物。US5675046 描述了使用两个反应区系统生成全氟化碳化合物。这些反应器被设计用于控制反应。它们也通常被设计成将热力学占优势 CF_4 的生成降到最低。

[0004] 图 1 显示基于 1 摩尔 C_2HF_5 和 1 摩尔 F_2 初始成分的反应 $C_2HF_5 + F_2 = C_2F_6 + HF$ 计算的温度函数热力学平衡。图 1 显示对所有实际用途,热力学预计反应定量 1 摩尔 C_2HF_5 和 1 摩尔 F_2 基本生成 1 摩尔 C_2F_6 和 1 摩尔 HF。图 1 显示在 0 至约 500°C 温度范围内未反应的 F_2 和 C_2HF_5 的量少于大约 10^{-10} 摩尔。

[0005] 热力学计算在预计一个给定反应是否发生和所得的最大产率方面非常有用。但是,实验中并不总是能够达到预定结果。一个原因是热力学不能给出指示反应需要多久能够达到平衡。另一个原因是如果计算中忽略一个稳定的化合物,可能得到错误的结论。

[0006] 例如,当 C_2HF_5 和 F_2 在实验室中反应,一些 CF_4 和 CH_3F 作为副产物观察到。图 3 显示基于 1 摩尔 C_2HF_5 和 1 摩尔 F_2 初始成分的反应 $C_2HF_5 + F_2 = C_2F_6 + HF + CF_4 + CHF_3$ 计算的温度函数热力学平衡。图 3 显示在研究的温度范围内 CF_4 是热力学占优势产物,但产生的量应当随着温度增加而降低。 CF_4 在产物中占优势是因为它极其稳定。事实是 C_2HF_5 和 F_2 的反应产生显著量的 C_2F_6 ,与计算的热力学平衡相反,上述事实表明动力学因素发挥了作用而实验室反应未达到热力学平衡。

[0007] 金属氟化物早已用于吸收 HF。例如,Froning, et al., Indus. Eng. Chem., 39(3), 275(1947) 描述了应用氟化钠小球从氟中移除 HF。该论文表明 $NaHF_2$ 上的 HF 的蒸汽压随着温度增加而增加,直到大约 278°C, HF 的蒸汽压为 1atm。因此在温度高于 278°C 时,氟化钠/二氟化物从气流中移除 HF 失效。为了简化产物的收集和随后的分析,如 US4377715 中所示氟化钠还已经用于在分析前从反应器流出物中洗涤 HF。

[0008] US4859747 描述了在固相和液相醚直接氟化中使用氟化钠,其中允许使用更极端的氟化条件(更高的氟浓度和更快的氟输送速度)。该专利中公开了氟化钠清除 HF 并阻止 HF 与醚的氧键反应。对于该醚的应用,这是很特别的,并公开了使用氟化钠化学计量的量,进行批量式反应,和在氟化反应完全前阻止起始原料被清除出反应器的重要性。但是,使用金属氟化物来控制热力学指导的反应产物分布仍然是未知的。

[0009] 发明概述

[0010] 现在发现在可能存在含氢副产物的反应中用氟化物吸附剂如氟化钠填充氟化反应器会增加产率。从反应中去除 HF 阻止 HF 与要被氟化的化合物反应形成不希望有的含氢副产物。

[0011] 因此,根据本发明的一个方面,提供了一种氟化反应,被氟化的有机化合物接触元素氟, HF 作为副产物生成,其中元素氟与有机化合物在氟化物吸附成分存在下接触,使 HF 或者另一种含氢副产物的量减少或消除。根据本发明这个方面的具体实施方式,有机化合物是氟代烃化合物。

[0012] 本发明这个方面的另一个具体实施方式是一种反应,其中氟吸附成分包括一种或多种选自碱金属卤化物和碱土金属卤化物以及氟化物吸附聚合物的化合物。在一个优选的具体实施方式中,氟化物吸附成分包括氟化钠。

[0013] 本发明氟化反应通过用氟化物吸附成分填充满氟化反应器的反应区域而实现。因此,根据本发明的另一个方面,提供了一种氟化反应器,其具有反应区域,提供被氟化有机化合物到达反应区域的入口,提供元素氟到达反应区域并与有机化合物进行反应和发生氟化的入口,回收氟化反应产物的出口,其中反应区域包括用于移除作为有机化合物和元素氟之间的反应副产物的任何生成的 HF 的氟化物吸附成分。

[0014] 根据本发明这个方面的一个具体实施方式,反应器是气相反应器,氟化物吸附成分是固相材料。根据本发明这个方面的另一个具体实施方式,提供了加强氟化物吸附成分的装置。根据优选的具体实施方式,该加强装置包括加热氟化物吸附成分使 HF 释放的装置和提供惰性气流的进口使释放的 HF 从反应器出口排出。

[0015] 从下面提出的优选实施方式结合图片的说明,本发明前述的和其它的目的、特征和优点更显而易见。

[0016] 附图简要说明

[0017] 图 1 显示基于 1 摩尔 C_2HF_5 和 1 摩尔 F_2 初始成分的反应 $C_2HF_5 + F_2 = C_2F_6 + HF$ 计算的作为温度函数的热力学平衡。

[0018] 图 2 显示基于 1 摩尔 C_2HF_5 , 1 摩尔 F_2 和 1 摩尔 $NaHF_2$ 初始成分的反应 $C_2HF_5 + F_2 + NaF = C_2F_6 + HF + NaHF_2$ 计算的作为温度函数的热力学平衡。

[0019] 图 3 显示基于 1 摩尔 C_2HF_5 和 1 摩尔 F_2 初始成分的反应 $C_2HF_5 + F_2 = C_2F_6 + HF + CF_4 + CHF_3$ 计算的作为温度函数的热力学平衡。

[0020] 图 4 显示氟化钠的加入如何改变图 3 反应的平衡。

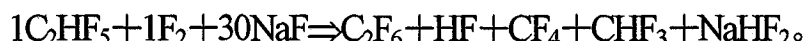
[0021] 图 5 显示 100°C 下同样的反应随着 NaF 量的变化图 4 的反应平衡如何变化。

[0022] 图 6 描述了根据本发明的一个具体实施方式的氟化反应器。

[0023] 优选实施方式详述

[0024] 图 4 显示氟化钠的加入如何改变图 3 反应的平衡:

[0025]



[0026] 例如, 100°C (没有 NaF) 下生成少于 0.05 千摩尔 C_2F_6 , 而初始存在 30 千摩尔 NaF 的相同条件下, 生成大约 0.3 千摩尔 C_2F_6 。图 5 显示 100°C 下同样的反应随着 NaF 量的变化平衡成分如何变化, 和约 280°C 以上, 图 3 和图 4 没有区别, 即, NaF/NaHF₂ 比例对平衡没有影响。通过从气流中移除 HF, 含氢副产物形成的可能性更低。这清楚表明在温度低于 280°C

下图 4 如何区别于图 3。

[0027] 这实际上涉及气相和液相氟化反应,并可以通过不同途径实现。反应区或者氟化反应器的区域填充满相对于被氟化的有机化合物和所使用的元素氟的摩尔量超过化学计量的氟化物吸附成分。超过化学计量可以部分或完全充满每个反应区域。吸附剂成分为固相时应该具有选择的粒度,使可用于接触反应混合物的表面积达到最大,而不会阻挡反应物和反应产物流体通过每个反应区域。优选最大实际量的吸附剂成分,因为这样会降低吸附剂成分替换和 / 或再生的频率。这些参数通过本领域技术人员即可容易确定,不需过多实验。

[0028] 可使用单个反应器。当检测到 HF 或其它含氢副产物增加时,可停止进料,并且例如,当吸附剂成分包含氟化钠时,氟化钠 / 二氟化钠混合物可被替换或再生。或者,可使用两个或多个平行的反应器,使当检测到 HF 或其它含氢副产物增加时,将进料切换到另一个包含新鲜氟化钠的反应器中,同时第一个反应器中用过的氟化钠 / 二氟化钠混合物再生。

[0029] 检测装置包括与反应器出口有联系的样品收集装置,如分流器,其依次与分离装置相联系,如气相色谱,其依次与分离馏分的鉴定装置相联系,代表性地分光光度设备如质谱分光光度计或红外分光光度计。分离装置优选定量测定每个出现馏分的量。依靠精细化学,不必将原料分离成馏分。例如,一些混合物可以通过红外光谱直接分析。同样,不同的反应可能需要不同的分析技术。GC 或 IR 在一些情况下独自使用便可满足需要,而其它情况下可能需要 GC-MS。这可以通过现有技术的一种普通手段容易地确定,不需过多实验。反应器或多个反应器还可以包括分离和回收未反应的有机化合物和元素氟至其各自的反应器进口的装置。

[0030] 其它反应器的设计也是可能的,其中吸附剂成分如氟化钠 / 二氟化钠的一部分被定期或持续移除,并以新鲜原料替换。吸附剂如氟化钠或二氟化钠的全再生通过在大约或高于 280°C 下加热混合物完成,并优选在约 280°C 至约 300°C 在惰性气流下解吸 HF, HF 被惰性气流清除,使 NaF 再生。虽然优选 280 至 300°C 全再生,但在较低温度下部分再生应该是可能的。除了氟化钠,其它固相氟化物吸收剂也可以应用,其例子包括碱金属卤化物,碱土金属卤化物和类似物。

[0031] 可以用本发明的方法氟化的有机化合物包括烃和包含选自氟,氯,溴和碘的相同或不同卤原子的卤代烃。本发明方法用氟代烃举例证明。有机化合物可以是脂肪族或芳香族的。脂肪族有机化合物可以是饱和或不饱和和直链或支链的。脂肪族或芳香族化合物可以被一个或多个非卤素取代基取代,该取代基在氟化反应条件下对元素氟是惰性的,或者被选择出来与元素氟反应生成预定的反应产物。

[0032] 根据本发明的一个氟化反应器在图 6 中描述。反应器 10 具有填充满氟吸附成分颗粒 14 的反应区 12。这个具体实施方式中描述的是氟化钠。分别的第一和第二试剂入口 16 和 18 从分别的存储容器 20 和 22 通过线路 24 和 26 递送元素氟和被氟化的有机化合物到反应区 12。首先通过净气器装置去除不希望的材料如多余的 F₂(未显示)之后,反应产物通过出口 28 退出到收集容器 30。这个具体实施方式中描述的收集容器 30 是冷却罐。

[0033] 虽然此处表明了基本的概念,但其变化是可行的。例如,进料原料可以是被预热的。或者,进料原料可以是预混合的。或者 F₂ 可以在多个点引入使局部 F₂ 浓度是低的。这些和现有技术氟化反应器描述的其它可行方式是兼容的,可以与此处描述的 HF 吸附反应

器一起使用。

[0034] 出口 28 处的分流器 31 取样反应产物，反应产物接着通过路线 32 递送到气相色谱 34，此处样品被定量分馏。每个馏分通过路线 36 递送到红外光谱 38，此处每个馏分被鉴定。如前面讨论的，其它检测装置可以，或者作为可供选择的替代方式使用或与红外光谱一起使用。当检测到含氢副产物时，做出是否替换和 / 或再生吸附剂成分的决定。

[0035] 如果获得的话，多种反应产物可以通过常规方法分离以进行预期产物的回收、未反应起始原料的重复使用和非期望的副产物的再加工。反应产物组分分离方法是本领域技术人员非常熟悉的。

[0036] 因此本发明提供了一种方法，通过该方法有机化合物可以被更有效地氟化。下文所列的非限制性实施例例证了本发明的某些方面。除非另有说明，所有份数和百分比均为重量百分比，所有温度为摄氏度。

实施例

[0037] 实施例 1

[0038] 氮气稀释的氟 (N_2 中大约 18% F_2) 通过焊接在管子里的烧结盘进入 24" × 2" 管状反应器的底部。 C_2HF_5 以与 F_2 1 : 1 的比例从高于氟入口 2 英寸处加入。反应区温度为 230°C。粗产物气体依次通过 10% KOH 水溶液，10% KI 水溶液，无水氧化铝，无水硫酸钙净气器，接着在冷却罐中凝聚。收集的产物基于气相色谱分析， C_2HF_5 的转换为 90%， C_2F_6 选择性为 98%， CF_4 选择性为 1.5%。

[0039] 实施例 2

[0040] 实施例 1 的反应器充满 1/8 英寸二氟化钠小球，加热到约 300°C，用 N_2 清除直到出口气流中检测不到 HF。反应器冷却到 230°C 并重复实施例 1。 CF_4 的量显著减少。

[0041] 实施例 3

[0042] 当实施例 2 的二氟化钠小球饱和吸附 HF 时，停止 F_2 和有有机物流体。温度增加到 300°C，反应器用 N_2 清除直到出口气流中检测不到 HF。反应器冷却到 230°C 并重复实施例 1。获得与实施例 2 基本相同的结果。

[0043] 前述的实施例和优选具体实施方式的说明应该作为例证，而不是如权利要求限定一样限制本发明。容易理解，如权利要求中阐明的，上述所列特征的各种变化和组合可以应用而不脱离权利要求中提到的本发明。这些变化不认为脱离本发明的宗旨和范围，所有这些变化包括在下述权利要求范围内。

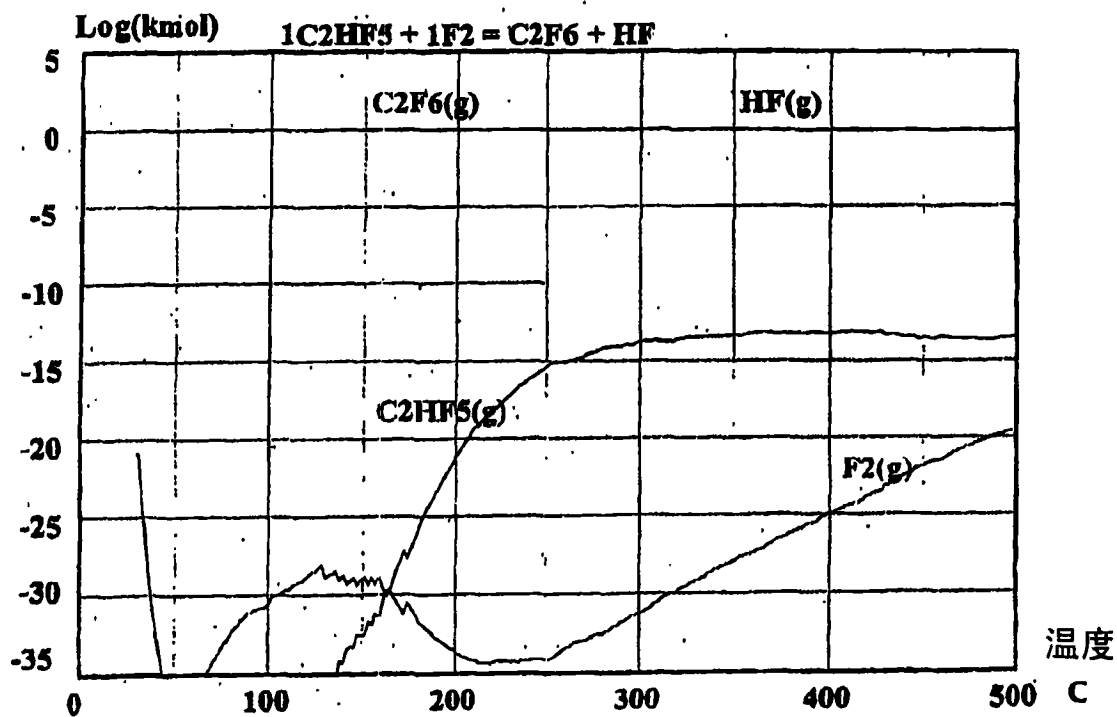


图 1

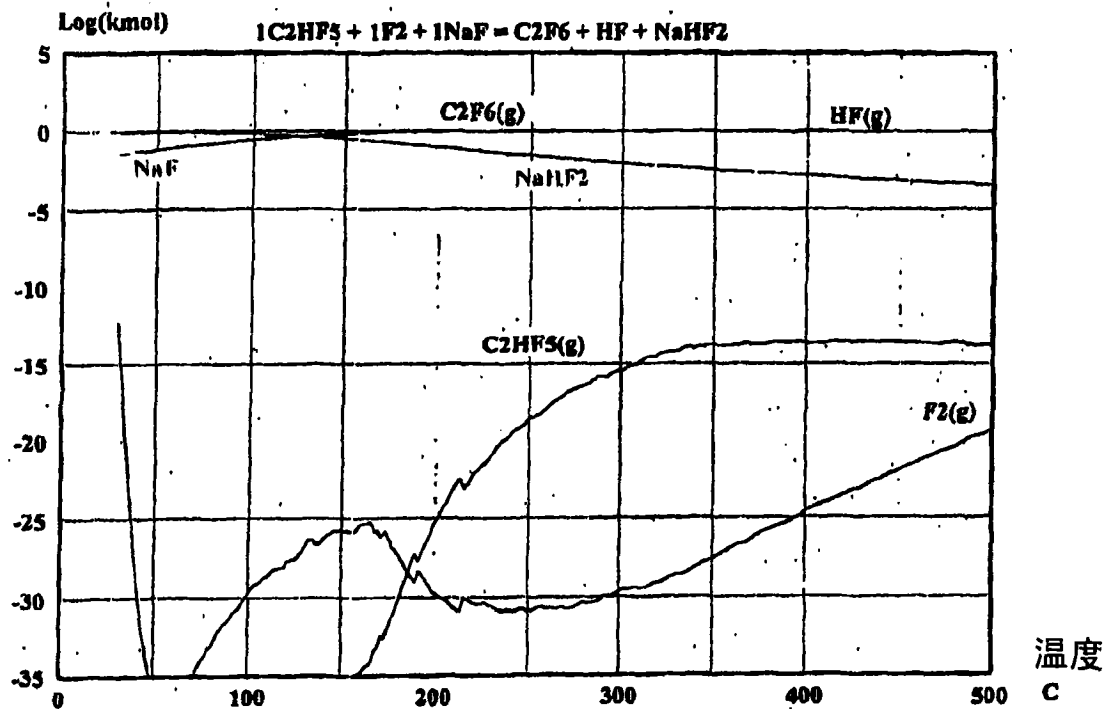


图 2

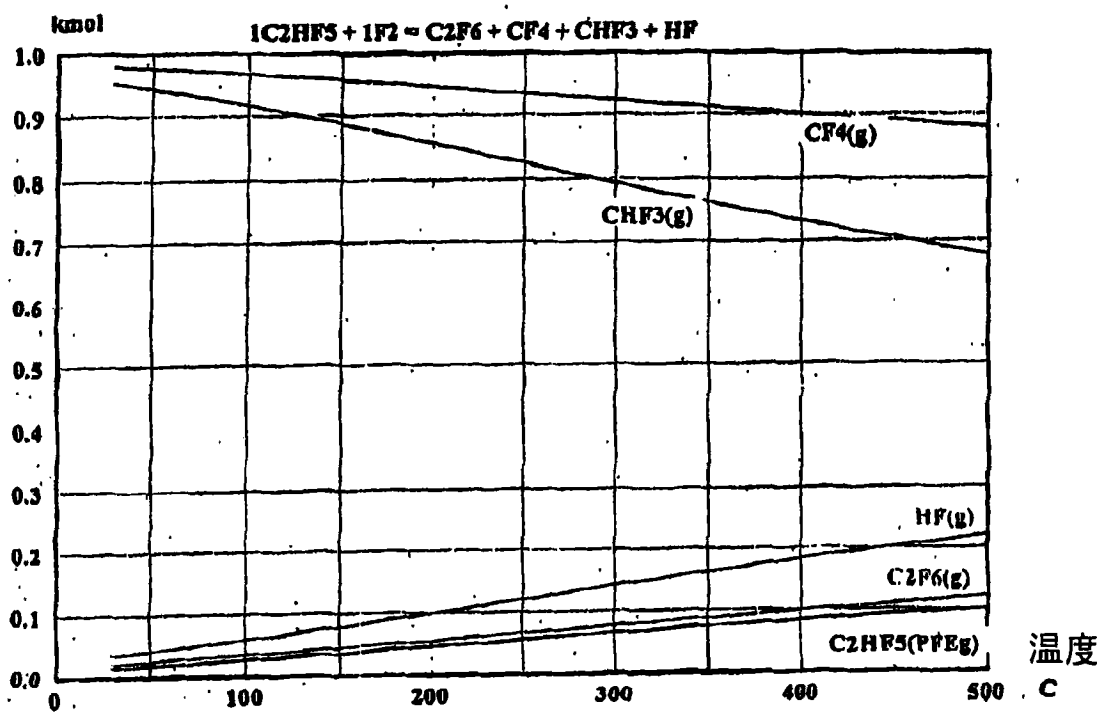


图 3

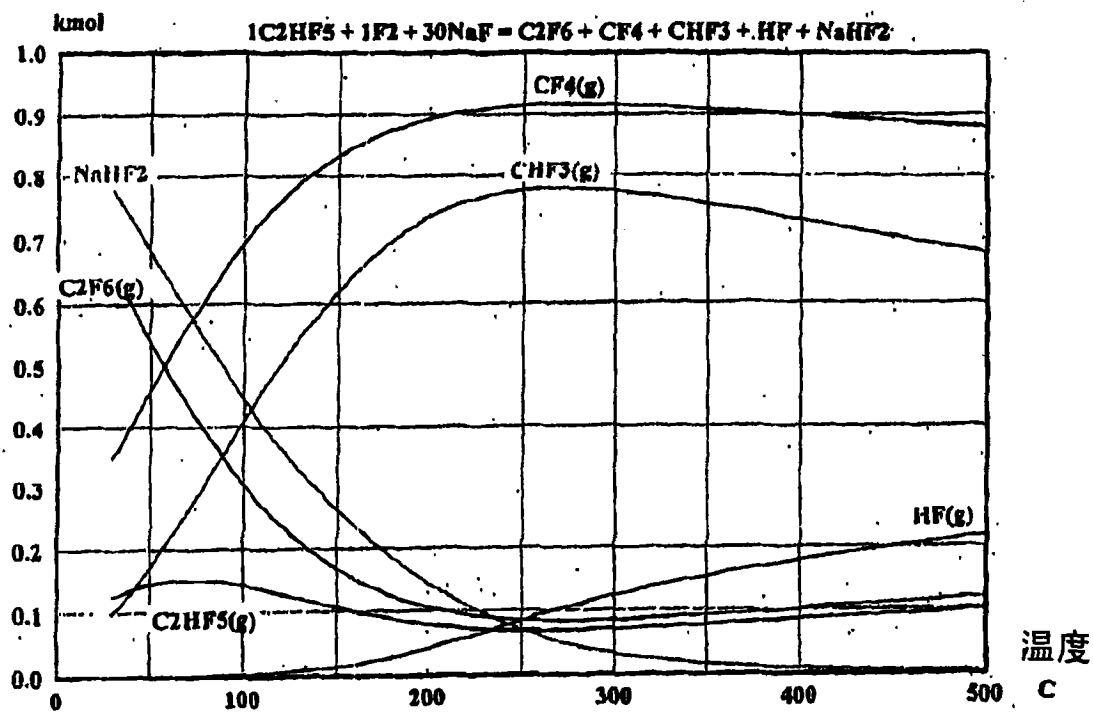


图 4

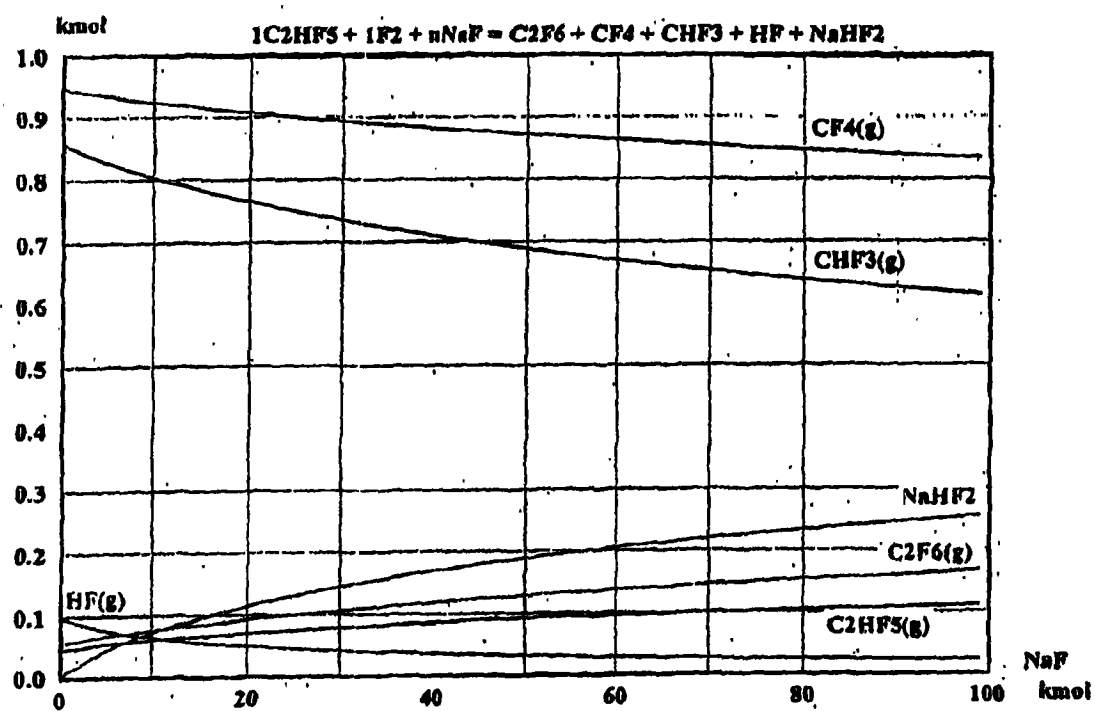


图 5

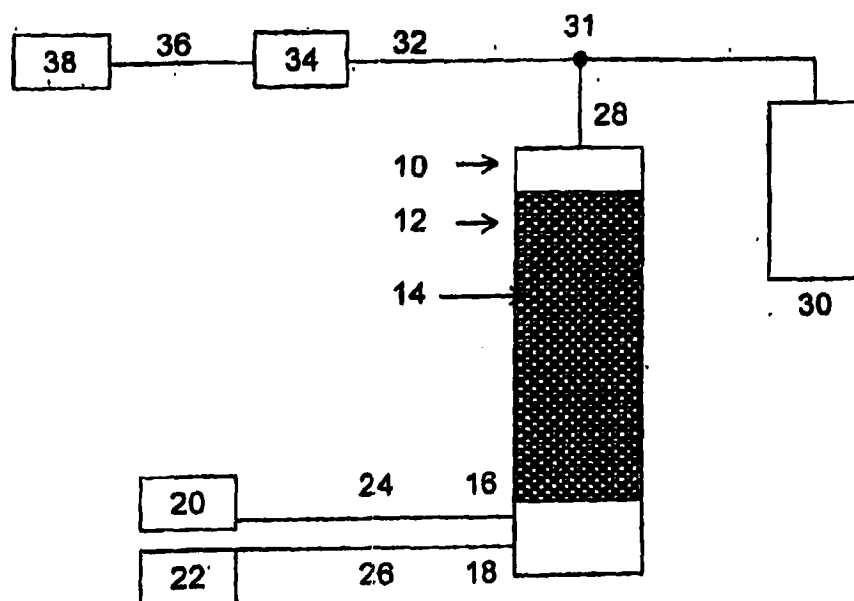


图 6