



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) UTLEGNINGSSKRIFT (11) Nr. 161970

(51) Int. Cl.⁴ C 07 C 31/38

(83)

(21) Patentsøknad nr.	853032	(86) Internasjonal søknad nr.	-
(22) Inngivelsesdag	31.07.85	(86) Internasjonal inngivelsesdag	-
(24) Løpedag	31.07.85	(85) Videreføringsdag	-
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.		(41) Alment tilgjengelig fra	03.02.86
		(44) Utlegningsdag	10.07.89
(71)(73) Søker/Patenthaver	BOC INC. THE BOC GROUP INC., 85 Chestnut Ridge Road, Montvale, NJ 07645, USA.	(72) Oppfinner	PALMER W. TOWNSEND, Berkeley Heights, NJ, CHIALANG HUANG, Edison, NJ, GERALD G. VERNICE, Nutley, NJ, USA.

(74) Fulmektig Cand.mag. Johan H. Gørbitz,
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 02.08.84, US, nr. 636882.

(54) Oppfinnelsens benevnelse FREMGANGSMÅTE FOR FREMSTILLING
AV 2,2,2-TRIFLUORETANOL.

(57) Sammendrag Kontinuerlig fremgangsmåte for fremstilling av 2,2,2-trifluoretanol ut fra 2-halogen-1,1,1-trifluoretan, fortrinnsvis 2-klor-1,1,1-trifluoretan. Ved fremgangsmåten tilføres kontinuerlig 2-halogen-1,1,1-trifluoretan, et karboksylsyresalt og en hydroksylert forbindelse, for eksempel vann, til en reaksjonsblanding i en reaktor. 2-halogen-1,1,1-trifluoretanm karboksylsyresaltet og den hydroksylerte forbindelse bringes til å reagere deri ved et reaksjonstrykk ved eller over det autogent utviklete trykk og ved en reaksjonstemperatur på ca. 233°C opp til omtrent den kritiske temperatur for den hydroksylerte forbindelse. Minst en del av reaksjonsproduktblandingen tappes kontinuerlig ut av reaktoren, og uomsatt 2-halogen-1,1,1-trifluoretan separeres derfra. Separert, uomsatt 2-halogen-1,1,1-trifluoretan tilbakeføres som en del av det 2-halogen-1,1,1-trifluoretan som tilføres til reaksjonsblandingen. 2,2,2-trifluoretanolen utvinnes fra reaksjonsproduktblandingen.

(56) Anførte publikasjoner Europeisk (EP) patentsøknad, publ. nr. 101526,
USA (US) patent nr. 2868846, 4434297.

Oppfinnelsen vedrører fremgangsmåter for fremstilling av 2,2,2-trifluoretanol. Spesielt vedrører oppfinnelsen kontinuerlige fremgangsmåter for fremstilling av et slikt produkt.

2,2,2-trifluoretanol er et utgangsmateriale for syntese av forskjellige produkter, inklusive inhalerings-anestetikumet iso-fluran ($\text{CF}_3\text{CHClOCHF}_2$). Det er beskrevet forskjellige fremgangsmåter for fremstilling av 2,2,2-trifluoretanol. Eksempelvis beskriver Lawlor et al. i US-patentskrift nr. 2 868 846 en fremgangsmåte ved hvilken 2,2,2-trifluoretanol fremstilles ved oppvarmning av 2-klor-1,1,1-trifluoretan i et reaksjonsmedium som inkluderer et hydroksylert løsningsmiddel, hvor reaksjonsmediet holdes ved en pH-verdi på mellom 3 og 10, for eksempel ved at det er oppløst i det et salt av en svak syre. I patentskriftet angis det at for å istandbringe reaksjonen oppvarmes reaksjonsblandingen fortrinnsvis ved en temperatur i området $175\text{--}300^\circ\text{C}$ og fortrinnsvis under det autogent utviklete trykk. Alle de reaksjoner som spesifikt er angitt i nevnte patentskrift foretas i en omrørt autoklav satsvis. Produktene og det uomsatte 2-klor-1,1,1-trifluoretan i henhold til patentets eksempler destilleres enten direkte etter vesentlig trykkavlastning fra autoklaven, eller det flytende produkt fraksjoneres idet 2-klor-1,1,1-trifluoretanet og 2,2,2-trifluoretanolen oppsamles separat. Lignende fremgangsmåter utført satsvis er beskrevet i Chemical Abstracts, Vol. 69, Abst. nr. 51575y (1968); Chemical Abstracts, Vol. 99, Abst. nr. 212148y (1983); og Chemical Abstracts, Vol. 100, Abst. nr. 34138z (1984).

En tottrinns-metode for fremstilling av 2,2,2-trifluoretanol er beskrevet i Astrologes' US-patentskrift nr. 4 434 297. Ved den beskrevne fremgangsmåte omsettes 2-klor-1,1,1-trifluoretan med et alkalimetallsalt av en karboksylsyre i et i det vesentlige vannfritt aprotisk løsningsmiddel, f.eks. N-metyl-2-pyrrolidon, for dannelselse av karboksylsyreesteren av 2,2,2-trifluoretanol og et alkalimetallklorid. Denne ester omsettes deretter med hydroksyd eller et basisk salt av et alkalimetall i vann for dannelselse av 2,2,2-trifluoretanol og alkalimetallsaltet. Alkalimetallsaltet angis deretter å bli resirkulert for ytterligere reaksjon. Sistnevnte patent antyder at denne fremgangsmåte kan kjøres kontinuerlig, men gir ingen detaljer i denne forbindelse. Patentet gjør det klart at dets fremgangsmåte bør utføres ved temperaturer under 200°C og at det er ønskelig å holde trykk under ca. 345 MPa

etter hvert som reaksjonen skrider frem. Videre angir alle eksempler i patentet at lange reaksjonstider kreves, typisk fra 3 til 10 timer og lenger.

Andre, mer fjerntliggende fremgangsmåter for fremstilling av 2,2,2-trifluoretanol inkluderer for eksempel katalytisk hydrogenering av trifluoreddiksyre; trifluoracetylklorid, 2,2,2-trifluoretyltrifluoracetat; eller trifluoreddiksyreanhydrid, se f. eks. US-patenter nr. 3 356 746, 3 356 747, 3 970 710 og 4 396 784 og Chemical Abstracts, Vol. 85, Abst. nr. 123333y. Også Gumprecht, i US-patentskrift nr. 4 311 863, angir at 2,2,2-trifluoretanol kan være et biprodukt fra omsetningen mellom 2-klor-1,1,1-trifluoretan eller 2-brom-1,1,1-trifluoretan med alkalimetallfluorid i nærvær av vann.

Det er sterkt ønskelig å tilveiebringe en fremgangsmåte hvorved 2,2,2-trifluoretanol kan fremstilles på kontinuerlig basis med høyt utbytte ved en effektiv prosess og med en relativt enkel måte å resirkulere uomsatt 2,2,2-trifluor-1-halogenetan på og eventuelt det organiske syresalt eller syreformen derav.

Det er nå funnet at en forbedret fremgangsmåte kan tilveiebringes for fremstilling av 2,2,2-trifluoretanol økonomisk, effektivt og med høyt utbytte. Spesifikt har vi oppdaget en kontinuerlig fremgangsmåte for fremstilling av 2,2,2-trifluoretanol hvorved 2-halogen-1,1,1-trifluoretan, et salt av en karboksylsyre og en hydroksylert forbindelse tilveiebringes i en reaksjonsblanding i en reaktor. 2-halogen-1,1,1-trifluoretanet omsettes med karboksylsyresaltet og den hydroksylerte forbindelse i reaktoren ved et reaksjonstrykk ved eller over det autogent utviklede trykk og ved en reaksjonstemperatur på fra 223°C til den kritiske temperatur for den hydroksylerte forbindelse for derved å produsere en reaksjonsproduktblanding som inneholder 2,2,2-trifluoretanol. I det minste en del av reaksjonsproduktblandingen tappes kontinuerlig ut fra reaktoren, og uomsatt 2-halogen-1,1,1-trifluoretan separeres fra den uttappede reaksjonsproduktblanding. Det fraskilte 2-halogen-1,1,1-trifluoretan resirkuleres som minst en del av det 2-halogen-1,1,1-trifluoretan som er tilveiebrakt til reaksjonsblandingen, og 2,2,2-trifluoretanolen utvinnes fra resten av den uttappede reaksjonsproduktblanding.

I en foretrukken utførelsesform av oppfinnelsen bringes den uttappede reaksjonsproduktblanding til en temperatur som er

effektiv med hensyn til å danne to faser, nemlig en første fase som inneholder den overveiende mengde av uomsatt 2-halogen-1,1,1-trifluoretan og en annen fase som inneholder den overveiende mengde av 2,2,2-trifluoretanolen i den hydroksylerte forbindelse, for eksempel vann. Den første fase separeres fra den annen fase. Den separerte første fase resirkuleres som del av det 2-halogen-1,1,1-trifluoretan som tilføres i reaksjonsblandingen. 2,2,2-trifluoretanolen utvinnes fra den annen fase, for eksempel ved destillasjon.

Ved et annet aspekt av oppfinnelsen kan den annen fase behandles med syre for å omdanne karboksylsyresaltet deri til dets karboksylsyreform. Denne karboksylsyre separeres så fra den annen fase og resirkuleres, med tilsetning av base til den for å omdanne karboksylsyresaltet, som minst en del av karboksylsyresaltet tilveiebrakt til reaksjonsblandingen.

Fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen gir en rekke tydelige fordeler. Spesifikt kan fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen utføres kontinuerlig i én reaktor uten behov for å isolere mellomproduktet, dvs. 2,2,2-trifluoretylacetatet. Reaksjonen er hurtig og kan derfor utføres effektivt, dvs. at en relativt høy omdannelse kan oppnås med relativt lave oppholdstider. Videre er det ikke behov for agitering slik som i det angitte patent til Lawlor et al., eller for spesielle aprotiske løsningsmidler slik patentet til Astrologes krever. Videre tillater fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen intern resirkulering av uomsatt 2-halogen-1,1,1-trifluoretan.

Videre kan, i ett aspekt av oppfinnelsen, slikt 2-halogen-1,1,1-trifluoretan resirkuleres uten destillasjon og derfor uten at det kreves ytterligere energi. Eksempelvis ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen hvor det anvendes faseseparasjon, kan den fase som inneholder en overveiende mengde av det uomsatte 2-halogen-1,1,1-trifluoretan resirkuleres til reaksjonsblandingen under trykk. En slik fase kan fortrinnsvis bli resirkulert internt ved tyngdekraftsstrømning.

Videre, avhengig av det salt som anvendes, kan karboksylsyresaltet også bli resirkulert ved at det omdannes til sin syreform, syren destilleres, og deretter føres denne syre til en basisk løsning for å gjenomdanne den til saltet for tilførsel av karboksylsyresaltet til reaksjonsblandingen.

Videre kan fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen anvende billige, ikke-agiterte ringformige reaktorer som gjør fremgangsmåten økonomisk fordelaktig. Fordi slike billige rørformige reaktorer kan anvendes, er reaksjonens korrosivitet ikke av så stor betydning som ved satsreaktorer hvor det for eksempel anvendes høytrykks-agiterte autoklaver. Spesielt kan de rørformige reaktorer lett og relativt økonomisk byttes ut når, og hvis, det er ønskelig eller nødvendig, fremfor at man prøver å forhindre korrosjon ved å anvende mer kostbare korrosjonsresistente legeringer.

Fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen tilveiebringer også miljømessige fordeler ved det at de primære produkter fra reaksjonen kan være den ønskede 2,2,2-trifluoretanol og miljømessig fordelaktig saltvann. De andre materialer i reaksjonen, for eksempel karboksylsyresaltet og det uomsatte 2-halogen-1,1,1-trifluoretan blir fortrinnsvis resirkulert. Alle disse fordeler gjør fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen økonomisk og miljømessig ønskelig.

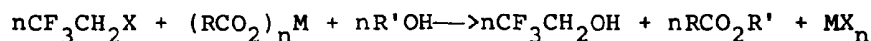
KORT BESKRIVELSE AV TEGNINGENE

Figur 1 er et blokkdiagram som bredt illustrerer én utførelsesform av fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen.

Figur 2 er en skjematisk representasjon av et system for utførelse av én utførelsesform av fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen.

DETALJERT BESKRIVELSE

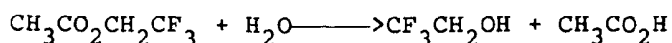
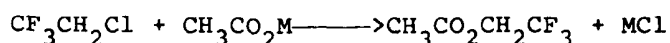
Fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er en kontinuerlig fremgangsmåte for fremstilling av 2,2,2-trifluoretanol. Ved denne fremgangsmåte tilføres 2-halogen-1,1,1-trifluoretan (fortrinnsvis 2-klor-1,1,1-trifluoretan, som også er kjent som fluorkarbon 133a), et salt av en karboksylsyre og en hydroksylert forbindelse (fortrinnsvis vann) kontinuerlig til en reaksjonsblanding i en reaktor. Den generelle reaksjon kan illustreres på følgende måte:



hvor X er et halogen valgt blant Cl, Br og I; R og R' er uavhengig hydrogen eller en organisk gruppering; M er et alkali- eller jordalkalimetall; og n er 1 eller 2 avhengig av valensen til M-metallet. For eksempel kan $(\text{RCO}_2)_n\text{M}$ representere et karboksylsyresalt, for eksempel et formiat, acetat, karbonat osv.; og R'OH kan representere vann eller et glykol osv.

Mekanismen ved reaksjonen som anvender 2-klor-1,1,1-trifluoretan, acetatsalter og H_2O er blitt studert grundig. Vi har funnet at reaksjonen er en eksoterm tottrinns-reaksjon som inkluderer et mellomprodukt, 2,2,2-trifluoretylacetat ($CH_3CO_2CH_2CF_3$), og denne forbindelse kan isoleres fra en reaksjon uten vannet.

Mekanismen kan illustreres ved følgende ligninger:



hvor M er et alkalimetall-kation.

Fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen kan utføres i enhver reaktor som er egnet for kontinuerlig drift, dvs. slike som har kontinuerlig innføring av reaktanter og uttapping av reaksjonsproduktblandingen. Rørformige reaktorer foretrekkes på grunn av deres velegnethet og relativt lave pris. Fortrinnsvis er reaktoren, spesielt reaktoroverflaten som kommer i kontakt med reaktantene, sammensatt av et korrosjonsresistent materiale som for eksempel Incoloy[®] 825. Reaktoren kan være pakket eller ikke-pakket. Eksempelvis inkluderer egnede materialer for pakking av reaktoren polytetrafluoretylenringer, metallfyll-legemer osv.

2-halogen-1,1,1-trifluoretanet kan være klor-, brom- eller jodforbindelsen. Brom- og jod-gruppene er bedre "uttredende" grupper, men på dette tidspunkt er disse forbindelser ikke så godt egnet økonomisk sett hva tilgjengelighet og pris angår. Den foretrukne forbindelse er 2-klor-1,1,1-trifluoretan.

De hydroksylerte forbindelser som kan anvendes ved oppfinnelsen inkluderer hvilke som helst av slike hydroksylerte forbindelser som vil tilveiebringe den nødvendige hydroksygruppe for hydroksylering eller hydrolyse av reaktantene til den ønskede 2,2,2-trifluoretanol. Egnede hydroksylerte forbindelser inkluderer bl.a. vann, alkoholer og glykoler. Eksempler på egnede alkoholer og glykoler inkluderer lavere alkoholer, for eksempel etanol, etylenglykol, propylenglykol og glycerol. Vann er den foretrukne hydroksylerte forbindelse.

Egnede karboksylsyresalter for anvendelse ved oppfinnelsen inkluderer natrium-, kalium-, mangan-, sink- og magnesiumsalter av organiske karboksylsyrer, f.eks. alifatiske og aromatiske karboksylsyrer. Saltene bør være løselige i den løsning som skal settes til reaktoren, og også ved reaksjonstemperaturen.

Eksempler på egnede organiske syresalter inkluderer salter av karbonsyre, maursyre, eddiksyre, propionsyre, oljesyre, stearinsyre, pelargonsyre, benzoesyre, ftalsyre og blandinger derav. Fortrinnsvis er karboksylsyren en væske ved omgivelsestemperaturer og spaltes ikke vesentlig ved reaksjonstemperaturene. Karboksylsyren kan fortrinnsvis også bli destillert og resirkulert for ytterligere anvendelse i reaksjonsblandingen, slik det skal forklares nedenunder.

Foretrukne karboksylsyresalter inkluderer natriumacetat og kaliumacetat. Når kaliumacetat og 2-klor-1,1,1-trifluoetan anvendes, foretrekkes det å anvende et molforhold mellom 2-klor-1,1,1-trifluoetan og kaliumacetat på 1,0 eller høyere.

2-halogen-1,1,1-trifluoetanet settes generelt til reaktoren som sådant, men kunne også tilsettes som en løsning om så ønskes. Egnede løsningsmidler kunne inkludere ethvert løsningsmiddel som oppløser 2-halogen-1,1,1-trifluoetanet, men ikke reagerer med noen av reaktantene eller produktene eller spaltes ved reaksjonsbetingelsene.

Et løsningsmiddel kan også anvendes ved tilsetning til reaktantene, om ønsket, eller reaksjonen kan kjøres uten tilføyelse av løsningsmiddel. Løsningsmidlet trenger ikke å være det samme som løsningsmidlet, hvis noe anvendes, for 2-halogen-1,1,1-trifluoetanet. Forskjellige løsningsmidler for reaksjonsblandingen kan anvendes ved foreliggende oppfinnelse. Egnede løsningsmidler inkluderer for eksempel etylenglykoldiacetat, etylenglykoldimetyleter, eller til og med det ønskede produkt selv, 2,2,2-trifluoetanol.

Løsningsmidlets natur kan påvirke multifaseoppførselen enten hos reaksjonsblandingen ved reaksjonsbetingelsene og/eller hos reaksjonsproduktblandingen etter kjøling. Løsningsmidlet kan gi fullstendig blandbarhet av reaktantene ved reaksjonsbetingelsene, mens det fremdeles tilveiebringes faseseparasjon av reaksjonsproduktblandingen etter avkjøling. Eksempelvis med vann som både reaktant og løsningsmiddel kan denne blandbarhet inntreffe ved reaksjonsbetingelsene når den kritiske temperatur for vann nærmer seg. Videre kan i alminnelighet en løseliggjørelse av reaksjonsblandingen inntreffe når reaksjonsbetingelsene nærmer seg kritiske betingelser for den hydroksylerte forbindelse med eller uten nærvær av tilleggs løsningsmiddel. Når løsningsmidlet som anvendes tilveiebringer en homogen reaksjonsproduktblanding etter

avkjøling, kan resirkuleringen av reaktanter og/eller utvinning av produktet utføres ved hjelp av hvilke som helst egnede midler som er velkjente på fagområdet, for eksempel ved destillasjon, løsningsmiddelekstraksjon, HPLC osv.

Karboksytsyresaltet tilsettes normalt som løsning, fortrinnsvis oppløst i den hydroksylerte forbindelse, som på sin side fortrinnsvis er en vandig løsning med pH-verdi fra 3 til 10. Mer å foretrekke er pH-verdien til karboksytsyresaltløsningen fra 4 til 7. Karboksytsyreløsningen kan også være en bufret løsning ved anvendelse av en kombinasjon av saltet og den tilsvarende syre. Saltet av karboksylsyren kan dannes i reaktoren selv ved tilsetning av en basisk løsning til reaktoren sammen med en karboksylsyre eller en løsning derav. Imidlertid foretrekkes det, selv når karboksylsyren som f.eks. eddiksyre, resirkuleres, at karboksylsyren først blandes med en base eller en løsning derav slik at det dannes en løsning av karboksytsyresaltet for tilsetning i reaktoren, snarere enn å tilsette basen og syren separat, hvorved pumper, kontroller, rørledninger osv. spares.

I en foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen settes reaktantene under trykk og forhåndsoppvarmes før innføring i reaktoren. De to reaktantstrømmer kan settes under trykk og oppvarmes med hvilke som helst egnede hjelpemidler som er konvensjonelle på fagområdet, for eksempel med trykkpumper, for eksempel en LEWA-doseringspumpe og ved varmeveksling med varm olje, smeltet salt, fluidiserte faststoffer, Dowtherm[®] eller hvilket som helst annet høytemperaturvarmeoverføringsmedium. Elektriske ovner eller direkte fyrte ovner kunne også anvendes. Varmevekslingssystemet kan anvendes for å tilføre eller fjerne varme fra systemet, for eksempel avhengig av reaksjonsvarmen. Konvensjonelle trykkventiler, trykkregulatorer og trykk-transducere kan også anvendes for å styre og overvåke trykksystemet, slik det er kjent på fagområdet.

Ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen tilføres reaktantene fortrinnsvis til bunnen av en vertikalt montert ringformig reaktor slik at 2-halogen-1,1,1-trifluoretanet tvinges til å passere gjennom den hydroksylerte komponent som er tettere ved reaksjonstemperaturen. Fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen kunne også anvende et system av tilbakekjølingstype hvor 2-halogen-1,1,1-trifluoretanet kondenseres ved reaksjonstrykket og

resirkuleres. Kondensatet, som kan inneholde både den hydroksylerte forbindelse og 2-halogen-1,1,1-trifluoretanet, kan også bli avkjølt, oppsamlet og tillatt å separere i to faser hvor de separerte faser blir resirkulert til reaktoren.

Reaktoren settes under trykk til et reaksjonstrykk ved eller over det autogent utviklede trykk hos selve reaksjonsblandingen. Fortrinnsvis er trykket i reaksjonskammeret mellom 5,17 MPa overtrykk og det kritiske trykk for den hydroksylerte forbindelse, mer å foretrekke minst 6,89 MPa overtrykk, f.eks. 7,58-9,65 MPa overtrykk.

Reaktoren er også ved en reaksjonstemperatur på fra 223°C til omtrent den kritiske temperatur for den hydroksylerte forbindelse. Den laveste temperatur i dette område representerer den kritiske temperatur for 2,2,2-trifluoretanol. Siden vann er den foretrukne hydroksylerte forbindelse, er reaksjonstemperaturen i dette tilfelle i området fra 223°C til 374°C. Den øvre grense av dette område representerer den kritiske temperatur for vann. Fortrinnsvis er reaksjonstemperaturen minst 250°C, mer å foretrekke minst 270°C.

Temperatur- og trykkbetingelsene velges slik at 2-halogen-1,1,1-trifluoretanet og det resulterende produkt, 2,2,2-trifluoretanol, begge er over sine kritiske temperaturer og kritiske trykk. Også disse betingelser velges fortrinnsvis slik at løsningsmidlet for karboksylsyresaltet og/eller den hydroksylerte forbindelse også er nær eller nærmer seg sin kritiske tilstand. Derfor, ved å anvende vann som den hydroksylerte forbindelse og som løsningsmiddel for karboksylsyresaltet, foretrekkes det å arbeide ved trykk over 6,9 MPa og temperaturer over 250°C, mer å foretrekke over 270°C.

Siden det uomsatte 2-halogen-1,1,1-trifluoretan resirkuleres i fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen, er prosent omdannelse pr. passering av mindre betydning enn det totale utbytte pr. tidsenhet. Derfor kan reaksjonen bli utført ved høyere temperaturer med kortere oppholdstider for å gi høye utbytter. Reaktantene, dvs. 2-halogen-1,1,1-trifluoretanet, karboksylsyresaltet og den hydroksylerte forbindelse, tilføres typisk til reaktoren og føres gjennom reaktoren i en tilstrekkelig hastighet til å tilveiebringe en gjennomstrømning (volumhastighet uttrykt som vekt av 2,2,2-trifluoretanol produsert pr. time pr. enhet av

reaktorvolum basert på reaktorens overflatevolum) på minst 40 gram/time/liter, mer å foretrekke minst 100 gram/time/liter. Gjennomstrømninger på 200 gram/time/liter og mer av 2,2,2-trifluoretanoler blitt oppnådd, og enda høyere gjennomstrømninger forventes ved optimalisering av reaksjonsbetingelsene. Typisk er, med 2-halogen-1,1,1-trifluoretan, vann og acetatsalter, den optimale oppholdstid fra 28 til 56 minutter basert på reaktorens overflatevolum, dvs. basert på en upakket kolonne. Faktiske oppholdstider med forpakkede kolonner er sannsynligvis halvparten av disse tider. Slike oppholdstider fører til høye 2,2,2-trifluoretanol-volumhastigheter (eller gjennomstrømninger) og høye 2,2,2-trifluoretanol-utbytter.

Under de ovennevnte betingelser med 2-klor-1,1,1-trifluoretan, vann og acetatsalt menes det at reaksjonen finner sted i vannfasen og at reaksjonshastigheten er avhengig av løseligheten av 2-klor-1,1,1-trifluoretan i karboksylsyresaltløsningen under reaksjonsbetingelsene. Etter hvert som man nærmer seg vannets kritiske tilstand, viser reaksjonsblandingen seg å opptre som et homogent fluid. Utførelse av reaksjonen under betingelser hvor 2-klor-1,1,1-trifluoretanet og 2,2,2-trifluoretanolen er over sine kritiske temperaturer ved disse trykk, tilveiebringer en dramatisk endring i løselighet av disse organiske materialer i de vandige saltløsninger. Lignende resultater forventes med brom- og jodforbindelsene. Våre forsøk indikerer at overskudd av uløselig 2-klor-1,1,1-trifluoretan bare passerer gjennom reaksjonssystemet uten å bevirke annet enn å opprettholde vannfasen i mettet tilstand. Det reduserer også det tilgjengelige reaksjonsvolum.

Molforholdet mellom karboksylsyresaltet og 2-halogen-1,1,1-trifluoretanet som tilføres til reaktoren påvirker reaksjonshastigheten og således utbyttet. Passende molforhold mellom tilsatt 2-klor-1,1,1-trifluoretan og karboksylsyresalt er fra 1:0,5 til 1:10,0, mer å foretrekke fra 1:0,9 til 1:1,1. Lignende forhold kan også være anvendelige for 2-brom-1,1,1-trifluoretan og 2-jod-1,1,1-trifluoretan. Den mest økonomiske bruk av reaktanter og høyeste 2,2,2-trifluoretanol-gjennomstrømning pr. tidsenhet pr. enhet av reaktorvolum oppnås ved for eksempel å anvende en innmating av 2-klor-1,1,1-trifluoretan og natriumacetatsalt i et molforhold som er så høyt som 1,4, med et optimum mellom

0,7 og 1,4. Anvendelse av kaliumacetat som karboksylsyresaltet gjør det imidlertid å foretrekke å anvende et molforhold mellom 2-klor-1,1,1-trifluoetan og kaliumacetat på mer enn 1,0.

Karboksylsyresaltet tilføres fortrinnsvis til reaktoren som en løsning, mest å foretrekke en vandig løsning. Imidlertid kan andre løsningsmidler for karboksylsyresaltet anvendes når bare noe hydroksylert forbindelse er til stede, igjen fortrinnsvis vann. Videre kan et smeltet salt anvendes, for eksempel natriumacetat-trihydrat. Derfor, som anvendt her og i kravene, menes tilveiebringelse av et salt av en karboksylsyre og en hydroksylert forbindelse til reaksjonsblandingen å inkludere tilveiebringelse av for eksempel et smeltet hydratisert salt, for eksempel natriumacetat-trihydrat. I denne forbindelse er det funnet at den hydroksylerte forbindelse er nødvendig for å tilveiebringe det ønskede sluttprodukt. Hvis den hydroksylerte forbindelse ikke er til stede, kan esteren, for eksempel 2,2,2-trifluoretylacetat, isoleres som hovedproduktet.

I det minste en del av reaksjonsproduktblandingen tappes kontinuerlig ut fra reaktoren. I denne forbindelse mener vi med reaksjonsproduktblanding å dekke situasjoner hvor reaktantene, produktene osv. som tappes ut fra reaktoren, kan være blandbare eller ikke-blandbare avhengig av for eksempel reaktantene og produktene selv, de anvendte løsningsmidler, temperatur og trykk osv. Derfor kan reaksjonsprodukt-"blandingen" være én fase eller flere faser. Typisk, for en rørformig reaktor, bestemmes mengden av reaksjonsproduktblanding som kontinuerlig tappes ut, av strømningshastighetene for reaktantene i reaktoren, dvs. reaksjonsproduktblandingen som strømmer ut fra reaktoren, som på sin side er avhengig av den ønskede oppholdstid for reaktantene. Fortrinnsvis tappes reaksjonsproduktblandingen ut fra reaktoren under trykk, fortrinnsvis reaksjonstrykket.

Ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen separeres uomsett 2-halogen-1,1,1-trifluoetan fra den uttappede reaksjonsproduktblanding og resirkuleres til reaktoren som del av det 2-halogen-1,1,1-trifluoetan som føres til reaksjonsblandingen. Separeringen kan utføres ved hvilke som helst hjelpemidler egnet for anvendelse i en kontinuerlig prosess. For eksempel kan uomsett 2-halogen-1,1,1-trifluoetan destilleres fra den uttappede reaksjonsproduktblanding og resirkulere til reaksjonsblandingen.

Fortrinnsvis, i fravær av et homogent løsningsmiddel, tilføres imidlertid den uttappede reaksjonsproduktblanding med en temperatur som er effektiv til å danne en første fase som inneholder den overveiende mengde av uomsatt 2-halogen-1,1,1-trifluoretan og en annen fase som inneholder den overveiende mengde av 2,2,2-trifluoretanol. De to faser tillater lett og effektiv separering av mesteparten av det uomsatte 2-halogen-1,1,1-trifluoretan for resirkulering. Videre kan reaksjonstrykket opprettholdes under fasesepareringen, noe som tillater intern resirkulering ved enkel tyngdekraft-returstrømning.

En annen signifikant oppdagelse ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er med 2-klor-1,1,1-trifluoretan, vann og acetatsalter, ved temperaturer på ca. 130°C og omtrent reaksjonstrykk, inntreffer en relativ tetthetsinversjon. Fasen som inneholder den overveiende mengde av det uomsatte 2-klor-1,1,1-trifluoretan er normalt tettere enn produktets vannfase, mens den over denne temperatur er mindre tett enn produktets vannfase. Denne tetthetsinversjon har vist seg å være av stor betydning ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen. Spesielt, på grunn av tetthetsinversjonen som er omtalt ovenfor, kan den fase som inneholder den overveiende mengde av uomsatt 2-klor-1,1,1-trifluoretan eksistere enten som øvre eller nedre fase. Derfor er den 2-klor-1,1,1-trifluoretan-holdige fase den øvre fase ved temperaturer over 130°C under typiske trykkbetingelser og er den nedre fase ved temperaturer under 130°C under slike trykkbetingelser. Følgelig kan en temperatur i den uttappede reaksjonsproduktblanding tilveiebringe tilstrekkelig til å danne den fase som inneholder den overveiende mengde av uomsatt 2-klor-1,1,1-trifluoretan som enten topp- eller bunnsjikt. Fortrinnsvis avkjøles det fluid som tappes ut av reaktoren til under en slik inversjonstemperatur for å gjøre fasesepareringen enklere. I denne forbindelse, når man har den fase som inneholder den overveiende mengde av 2-klor-1,1,1-trifluoretan som bunnsjikt, forenkles faseseparasjonen ved det at denne fase lett kan resirkuleres til reaktoren ved enkel tyngdekraftstrømning under reaksjonstrykket.

Ved å anvende en faseseparasjon for separering av den overveiende mengde av det uomsatte 2-halogen-1,1,1-trifluoretan fra hva som utgjør opptil resten av reaksjonsproduktblandingen, oppnås en rekke fordeler. Spesielt er det ikke noe behov for å isolere

det uomsatte 2-halogen-1,1,1-trifluoretan, men det kan snarere resirkuleres internt (dvs. inne i reaktorsystemet) under trykk. Videre er det ikke nødvendig med noen destillasjon eller den energi som kreves for dette, for å tilveiebringe relativt rent uomsatt 2-halogen-1,1,1-trifluoretan for resirkulering til reaktoren. Derfor tilveiebringer den kontinuerlige fremgangsmåte i henhold til oppfinnelsen som anvender en slik faseseparasjon og resirkulering, en økonomisk fordelaktig og høyeffektiv prosess for kontinuerlig fremstilling av 2,2,2-trifluoretanol.

Naturligvis skal det forstås at, fordi fremgangsmåten er kontinuerlig, første og annen fase dannes kontinuerlig og bare en del av den første fase blir normalt resirkulert ved ethvert spesielt punkt i den kontinuerlige prosess. Med andre ord, under driften av den kontinuerlige prosess, er det nesten alltid en første og en annen fase til stede i et oppsamlingskammer med en del av den første fase kontinuerlig under uttapping fra et slikt kammer for resirkulering til reaktoren.

Spesielt i oppstartingsstrinnene i den kontinuerlige fremgangsmåte i henhold til oppfinnelsen kan den uttappede reaksjonsproduktblanding inneholde relativt store mengder av uomsatt 2-halogen-1,1,1-trifluoretan. Fordi 2,2,2-trifluoretanol ikke er fullstendig avgrenset til vannfasen, kan det under slike betingelser være lite av 2,2,2-trifluoretanolen i vannfasen. Den relative mengde av 2,2,2-trifluoretanol bygger seg opp, og derfor finnes en større mengde i vannfasen. På den annen side, selv når betydelige mengder av 2,2,2-trifluoretanol har dannet seg, vil det uomsatte 2-halogen-1,1,1-trifluoretan ekstrahere noe 2,2,2-trifluoretanol. Derfor ville det være ønskelig å kjøre reaksjonen med minimum av 2-halogen-1,1,1-trifluoretan som skal resirkuleres, dvs. ved maksimal omdannelse av 2-halogen-1,1,1-trifluoretan.

Separeringen av fasene kan utføres ved hvilke som helst egnede hjelpemidler. For eksempel kan, i benkeskala, et observasjonsvindu i et T-rør anvendes, gjennom hvilket de separate faser kan iakttas. Fortrinnsvis reguleres separeringen av den 2-halogen-1,1,1-trifluoretan-holdige fase automatisk med en konvensjonell grensefasenivå-regulator basert på for eksempel nukleær eller sonisk trykkforandrings-føling eller ved hjelp av andre egnede fasefølings-innretninger.

I en foretrukken utførelsesform av oppfinnelsen resirkuleres karboksylsyresaltet. For eksempel inneholder vanligvis den annen

fase (normalt vandig) som inneholder den overveiende mengde av 2,2,2-trifluoretanol-produktet vanligvis mest, om ikke alt, av karboksylsyresaltet. Denne annen fase kan behandles med syre, for eksempel HCl, for å omdanne saltet tilbake til karboksylsyreformen. Karboksylsyren kan så separeres fra den annen fase ved hjelp av midler som er konvensjonelle på området. Hvis for eksempel syren kan destilleres, kan syren ganske enkelt bli destillert av fra den annen fase og returnert direkte til reaktoren som sådan. Alternativt kan en slik destillert syre først bli blandet med en basisk løsning for å omdanne syren tilbake til saltformen. Denne saltløsning kan deretter tilsettes til reaktoren. For noen syrers vedkommende, for eksempel eddiksyre, kan en utsaltings-effekt inntreffe, slik at en sterk eddiksyreløsning kan bli destillert av fra resten vannfasen.

Hvis syren ikke kan destilleres, kan den for eksempel bli ekstrahert fra den annen fase ved hjelp av et passende løsningsmiddel. Syren kan deretter bli ekstrahert fra slikt løsningsmiddel med en basisk løsning i hvilken den løselige saltform av syren deretter kan dannes igjen. Igjen kan en slik saltløsning bli anvendt for tilførsel av karboksylsyresaltet til reaksjonsblandingen. Hvis faseseparasjon ikke anvendes, kan syren (hvis den kan destilleres) destilleres fraksjonelt fra reaksjonsproduktblandingen. Videre, hvis syren er slik at en betydelig del finnes i den første fase, kan den resirkuleres med den første fase som diskutert ovenfor.

Det ønskede 2,2,2-trifluoretanolprodukt kan utvinnes ved midler som er konvensjonelle på fagområdet. For eksempel kan 2,2,2-trifluoretanolen destilleres fra reaksjonsproduktblandingen som tappes ut av reaktoren. Denne destillasjon kan finne sted enten direkte fra en slik reaksjonsproduktblanding eller faseseparasjon av en eller flere av reaktantene eller biprodukter kan først dannes. For eksempel, hvis separasjon i første og annen fase, som omtalt ovenfor, utføres, kan 2,2,2-trifluoretanol destilleres fra den annen fase etter separasjon fra den første fase, hvorved man unngår muligheten for å måtte destillere det uomsatte 2-halogen-1,1,1-trifluoretan fra 2,2,2-trifluoretanolen og deretter redestillere 2,2,2-trifluoretanolen. Videre kan 2,2,2-trifluoretanolen destilleres av fra en slik annen fase enten før eller etter tilsetning av syre for resirkulering av karboksyl-

syresaltet. Hvis for eksempel karboksylsyresaltet er acetat, kan saltsyre eller en annen syre settes til den annen fase for å omdanne acetatet til eddiksyre. 2,2,2-trifluoretanolen kan destilleres enten før tilsetning av syren eller kan destilleres fraksjonelt med eddiksyren produsert etter tilsetningen av slik syre.

Fortrinnsvis utføres fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen slik at det resirkulerte uomsatte 2-halogen-1,1,1-trifluoretan er under trykk, fortrinnsvis reaksjonstrykket. Ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen, utføres derfor det kontinuerlige uttappingstrinn, det temperatur-tilveiebringende trinn for å tilveiebringe første og annen fase separeringen av første og annen fase, samt resirkuleringen av den separerte første fase til reaksjonsblandingen, under trykk, fortrinnsvis reaksjonstrykket. Videre foretas uttappings-, temperatur-tilveiebringelses-, separerings- og resirkuleringstrinnene kontinuerlig.

Figur 1 illustrerer bredt fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen ved å anvende 2-klor-1,1,1-trifluoretan som 2-halogen-1,1,1-trifluoretanet, natriumacetat som saltet og vann som den hydroksylerte forbindelse. Figur 1 representerer trifluoretanolanlegget i fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen. Alt som trenges å bli tilført til anlegget er 2-klor-1,1,1-trifluoretan, base (f.eks. natriumhydroksyd fortrinnsvis i en minste mengde som nærmer seg den støkiometriske ekvivalent), eventuell nødvendig eddiksyre (fortrinnsvis iseddik) for oppstartning og/eller oppfylling, samt eventuell nødvendig syre som for eksempel saltsyre for regulering av pH-verdien. I trifluoretanolanlegget (figur 1) resirkuleres således acetatsaltet internt i likhet med eventuelt uomsatt 2-klor-1,1,1-trifluoretan. Derfor er rått 2,2,2-trifluoretanol og saltløsning som for eksempel natriumkloridløsning essensielt de eneste materialer som tappes ut av anlegget 1. De miljømessige fordeler ved denne prosess er klare, siden grunnleggende bare det ønskede sluttprodukt og den relativt miljømessig fordelaktige natriumkloridløsning produseres.

En mer detaljert illustrasjon av én utførelsesform av oppfinnelsen tilveiebringes i figur 2. I det system som er illustrert i figur 2, er prosessen igjen illustrert i forbindelse med en fremgangsmåte hvor det anvendes noen foretrukne reaktanter, dvs. 2-klor-1,1,1-trifluoretan og vandig natriumacetat.

Tilførselen av reaktanter og utførsel av produkt er vist med grovere streker i figur 2.

2-klor-1,1,1-trifluoetanet tilføres til reaktoren 2 fra en lagertank 3 som normalt er under trykk på grunn av utgangsmaterialets lave kokepunkt. 2-klor-1,1,1-trifluoetanet tilføres via ledning 4, pumpe 5 (som ytterligere setter 2-klor-1,1,1-trifluoetan under trykk) og ledning 6 som passerer gjennom en passende varmeveksler 7, som i den viste utførelsesform anvender et Dowtherm[®]-system 8 som høytemperatur-varmevekslermediet for varmeveksleren via ledning 9. Pumpen 5 kan være enhver egnet pumpe for tilveiebringelse av det høye trykk, for eksempel en LEWA doseringspumpe. Egnede trykkventiler og trykktransducere kan anvendes for å regulere og overvåke trykket.

Den vandige natriumacetatløsning tilføres til reaktoren 2 fra lagertank 10 via ledning 11, pumpe 12 og ledning 13 som fører gjennom varmeveksler 14. Igjen kan enhver konvensjonell varmeveksler og pumpe for tilveiebringelse av høy temperatur og høyt trykk etter ønske, anvendes. I den viste utførelsesform er varmeveksleren 14 utstyrt med høytemperatur-varmevekslermedium fra Dowtherm[®]-systemet via ledning 15.

Natriumacetatet kan tilsettes i lagertanken 10 som sådant eller kan fremstilles ved å blande vandig natriumhydroksyd og eddiksyre tilført enten som iseddik for igangsetning og komplettering eller via resirkulert eddiksyre, som omtalt ovenfor.

Temperaturen i reaktoren 2 reguleres også. I den viste utførelsesform reguleres denne temperatur ved hjelp av det varmevekslerfluid som tilføres til reaktoren 2 via ledning 16 fra Dowtherm[®]-systemet 8. Fordi reaksjonen er eksoterm, kan denne varmeveksling i reaktoren være enten varme eller kulde til reaktoren når og i den grad det er nødvendig.

Reaktoren 2 kan være pakket eller upakket, etter ønske. I reaktoren reguleres temperaturen og trykket i reaksjonsblandingen slik at reaksjonstemperaturen er mellom ca. 223°C og den kritiske temperatur, i dette tilfelle for vann (dvs. 374°C), og reaksjonstrykket er fra ca. 5,17 MPa overtrykk til omtrent det kritiske trykk for vannet og i de fleste tilfeller over 6,89 MPa overtrykk.

Densitetinversjonen som er beskrevet ovenfor inntreffer i reaktor 2. Spesifikt er 2-klor-1,1,1-trifluoetanet normalt tettere

enn vann. Imidlertid, på grunn av tetthetsinversjonen ved høyere temperaturer, er det overkritiske fluid 2-klor-1,1,1-trifluoretan mindre tett enn vann i reaktoren. Den vertikale rørformige reaktor forenkler reaksjonen på grunn av denne tetthetsinversjon, som vist i figur 2, siden 2-klor-1,1,1-trifluoretanet tvinges til å passere gjennom de tettere vandige komponenter.

Reaksjonsproduktblandingen tappes ut av reaktoren 2 via ledning 17 og ledes i den viste utførelsesform ved i det vesentlige reaksjonstemperaturen til toppen av en kaldtvannskjøler 18 og avkjøles til passende temperatur for dannelselse av to faser. Den avkjølte reaksjonsproduktblanding oppsamles i tank 19 hvor den første og annen fase danner seg. I dette tilfelle, hvis temperaturen på reaksjonsproduktblandingen i oppsamlingstanken 19 er under ca. 130°C , vil bunnfasen (den første fase) inneholde den overveiende mengde av uomsatt 2-klor-1,1,1-trifluoretan, mens den vandige toppfase (den annen fase) vil inneholde den overveiende mengde av det ønskede 2,2,2-trifluoretanolprodukt.

I den viste utførelsesform kan 2-klor-1,1,1-trifluoretanet separeres fra vannfasen som inneholder det meste av 2,2,2-trifluoretanolen ved enkel faseseparasjon. Den første fase kan så returneres til reaksjonsblandingen i reaktoren 2 ved tyngdekraftstrømming via ledning 20.

Den annen fase som inneholder den overveiende mengde av 2,2,2-trifluoretanolproduktet kan tappes ut av oppsamlingstanken 19 via ledning 21 gjennom en trykkreduksjonsventil 22. I den viste utførelsesform destilleres den annen fase direkte i en destillasjonsanordning 23, idet det rå 2,2,2-trifluoretanolprodukt oppsamles gjennom ledning 24 via en kaldtvannskjøler 25 og ledning 26. Destillasjonsanordningen 23 kan for eksempel bli oppvarmet via en damp-varmeveksler 27 eller på hvilken som helst annen konvensjonell måte. Resten fra destillasjonsanordningen 23 oppsamles via ledning 28 og føres til en neste destillasjonsanordning 29 via ledning 30. Syre, for eksempel saltsyre, kan tilsettes til destillasjonsanordningen 29, for eksempel via ledning 30 for å omdanne acetatsalt til eddiksyreformen. I destillasjonsanordningen 29 destilleres eddiksyren og oppsamles via ledning 31 og kaldtvannskjøleren 32. Den oppnådde vandige eddiksyre kan resirkuleres til natriumacetatlagertanken 10 via ledning 33. Destillasjonsanordningen 29 kan oppvarmes ved hjelp av hvilket som helst

konvensjonelt varmevekslersystem, og i det viste tilfelle anven-
der destillasjonsanordningen et damp-varmevekslersystem 34.

Essensielt er det eneste produkt som oppsamles fra bunnen av
destillasjonsanordningen 29 en natriumkloridløsning som er re-
lativt miljøvennlig. Dette materiale kan om ønskes behandles for
gjenvinning av natriumkloridet, eller man kan kvitte seg med det
slik det er.

Den stiplede linje 35 er ment å skulle illustrere hvor i re-
aktorsystemet reaktortemperaturen opprettholdes, mens den strek-
prikkede linje 36 skal representere de områder i reaktorsystemet
hvor reaksjonstrykket opprettholdes.

De følgende eksempler skal illustrere, men ikke begrense,
fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen.

EKSEMPEL 1

En 105 cm lang ufylt, rørformig reaktor av nikkellegering
(hvorav 80 cm var i en elektrisk ovn) ble montert vertikalt. Re-
aktorrøret hadde en ytre diameter på 2,5 cm og en veggtykkelse på
1,6 mm. En 12,5 cm seksjon av røret over ovnen var isolert. Re-
aktoren ble satt under trykk til ca. 8,6-9,3 MPa overtrykk med
avionisert vann, og deretter ble systemet oppvarmet til ca. 20°C
under reaksjonstemperaturen for å tillate etterfølgende forventet
eksoterm. En vandig, 30 vekt-prosentig natriumacetatløsning med
pH 6 og 2-klor-1,1,1-trifluoetanet ble matet inn i bunnen av den
rørformige reaktor hver for seg og kontinuerlig via en dobbelt-
hodet doseringspumpe. Reaksjonsblandingen som ble tilført til re-
aktoren var forhåndsoppvarmet ved hjelp av et varmebånd på mate-
ledningene. Reaksjonen fant sted i reaktoren uten agitering.
Temperaturene i reaktoren ble regulert av to manuelt justerende
effektreguleringsorganer for to av reaktorovnens soner og av et
automatisk system, som inkluderte en digital temperatur-regulator,
en strømstyrkeregulator (SCR) og av et termoelement for den tredje
sone. Det regulerende termoelement var plassert i ovnens siste
sone. Således ble temperaturen og trykket under de forskjellige
forsøk regulert som antydnet i tabell 1 nedenunder.

Fluidet strømmet ut av reaktoren gjennom en vannavkjølt fase-
separator. Vannfasen på toppen ble overført automatisk gjennom
et trykkreduksjonssystem inn i tre lavtrykksfeller i serie. Den
første felle var ved omgivelsestemperatur, den annen felle ved
0°C og den tredje ved -78°C.

Den organiske bunnfase ble manuelt overført gjennom to doseringsventiler inn i den annen felle som er beskrevet ovenfor. Alle de oppsamlede materialer i de tre feller ble analysert ved gasskromatografi. Produktene ble oppsamlet ved konstante tidsintervaller, igjen angitt i tabell 1 nedenunder. Måte hastigheten av 2-klor-1,1,1-trifluoetanet og natriumacetatløsningen, oppholdstiden, molforholdene mellom 2-klor-1,1,1-trifluoetan og natriumacetat og vann, pH-verdien til natriumacetatløsningen, den totale reaksjonstid, produktoppsamlingstiden, omdannelsesprosent, utbytte prosent og arbeidsytelse for de forskjellige forsøk er som angitt i tabell 1 nedenunder.

TABELL 1

For- søk nr.	Temp., °C	MPa over- trykk	Måte hastig- het g/min TFEC ¹ NaOAc- løsn.	Oppholds- tid, min. ⁴	Molforhold		pH for NaOAc- løsn.	Total for- søks- tid, timer	Pro- dukt- opp- samlings- tid, ⁵ timer	TFE ² -produkt	
					TFEC	NaOAc				Ondan- nelse, %	Utbytte Arbeids- ytelse ³ g/h/l
1	249-287	8,96	0,8 5,2	56	1,0	2,8	26,8	6,0	6,4	2,5	76,6 95,1 95,8
2	249-286	8,96	0,5 6,0	51	1,0	5,4	53,6	6,0	5,4	2,7	64,7 73,2 55,6
3	250-288	8,96	1,7 4,3	57	1,0	1,1	11,2	6,0	6,2	3,5	38,9 75,8 107,3
4	250-285	8,96	1,9 3,1	68	1,0	0,7	6,9	6,0	6,1	3,0	28,1 93,1 97,1
5	255-286	8,96	3,2 8,5	29	1,0	1,2	11,6	6,0	5,6	2,3	26,0 85,3 146,7

¹TFEC = 2-klor-1,1,1-trifluoretan²TFE = 2,2,2-trifluoretanol³TFE arbeidsytelse eller volumhastighet uttrykt som TFE produsert i gram/time/liter⁴Basert på tom reaktor og romtemperatur-densitet⁵Ved konstant tilstand

161970

19

161970

EKSEMPEL 2

En forsøksserie ble utført i overensstemmelse med en fremgangsmåte lik den som er beskrevet i eksempel 1. Reaktoren var imidlertid erstattet av en vertikal, rørformig reaktor fylt med 7 mm Raschig-ringer av borsilikatglass, en "utskutt" kolonnefylling av 0,4 cm rustfritt stål 316 eller polytetrafluoretylen-ringer med ytre diameter 0,39 cm, indre diameter 0,23 cm og lengde 0,31 cm. I tillegg ble det i ett forsøk anvendt et resirkuleringsystem for uomsatt 2-klor-1,1,1-trifluoretan hvor 2-klor-1,1,1-trifluoretanet fra den avkjølte og oppsamlede produktblanding ble returnert til reaktoren via LEWA-pumpen. Den øverste del av reaktoren var isolert med sort skumglassisolasjon.

Reaksjonsbetingelsene og resultatene var som angitt i tabell 2 nedenunder. Oppholdstidene og arbeidsytelsen av 2,2,2-trifluoretanol ble beregnet på basis av overflatevolumet (uten fylling) av reaktoren.

TABELL 2

For- søk nr.	Temp., °C	MPa over- trykk	Måte hastig- het g/min TFEC ¹ NaOAc- løsn. min ⁴	Molforhold		Opp- holds- tid, min ⁴	Reaktor- fylling	Total for- søks- tid, timer	Pro- dukt- opp- sam- lings- tid, ⁵ timer ⁵	TFE ² -produkt				
				TFEC	NaOAc					Vann	Ondan- nelse, % Ut- bytte %	Arbeids- ytelse ³ g/h/l		
1	249-292	8,96	1,7	4,3	56	1,0	1,1	11,1	Glass- ringer	4,0	1,4	52,2	>95	128,6
2	246-298	8,92	3,5	8,6	28	1,0	1,1	10,5	Metall- fylling	4,2	2,0	36,3	89,4	227,6
3	232-286	8,96	3,2	8,7	28	1,0	1,2	11,8	Metall- fylling	4,5	2,0	31,0	85,9	176,0
4 ⁶	232-295	8,96	3,2	8,8	28	1,0	1,2	11,8	Metall- fylling	5,4	2,0	56,2	85,0	124,8
5	235-291	8,96	2,4	6,0	41	1,0	1,1	10,5	PTFE- ⁷ ringer	5,7	2,8	27,5	78,6	119,4
6	243-295	8,96	1,6	4,4	56	1,0	1,2	11,4	PTFE- ⁷ ringer	6,6	3,0	41,1	89,5	121,3
7	284-328	8,99	2,5	6,2	39	1,0	1,1	10,2	PTFE- ⁷ ringer	5,3	2,8	38,0	75,2	167,6
8	254-336	8,99	1,7	4,3	56	1,0	1,1	10,2	PTFE- ⁷ ringer	6,0	3,0	39,7	88,3	122,9

⁶ Intern resirkulering av TFEC ble utført.

⁷ PTFE = polytetrafluoretylen.

EKSEMPEL 3

Ved anvendelse av fremgangsmåten fra eksempel 2 ble vandig kaliumacetatløsning anvendt istedenfor natriumacetatløsning. Den rørformige reaktor var fylt med polytetrafluoretylenringer. Kaliumacetatet var det begrensende reagens, og overskudd av 2-klor-1,1,1-trifluoretan ble tilført. Reaksjonsbetingelsene og resultatene er angitt i tabell 3 nedenunder.

TABELL 3

For- søk nr.	Temp., °C	MPa over- trykk	Måte hastig- het g/min	Opp- holds- tid, min ⁴	Molforhold		pH for KOAc- løsn. tid, timer	Total for- søks- tid, timer	Prod.- opp- saml- lings- tid, ⁵ timer	TFE ² -produkt				
					TFEC	KOAc Vann				Omdan- nelse, %	Utbytte, %	Arbeids- ytelse ³ g/h/t		
1 ⁸	242-300	8,96	2,3	4,4	51	1,0	0,7	7,8	6,3	3,5	1,4	37,3	95,5	154,2
												(54,1) ¹⁰		
2 ⁹	275-320	8,99	1,3	4,0	62	1,0	0,8	15,5	6,0	6,3	3,2	43,1	84,0	97,6
												(56,7) ¹⁰		

⁸ Anvendt kaliumacetatløsning var 30 vektprosentig.

⁹ Anvendt kaliumacetatløsning var 20 vektprosentig.

¹⁰ Omdannelse basert på KOAc, det begrensede reagens.

EKSEMPEL 4

En reaksjonsserie ble utført på lignende måte som i eksempel 1, i en ufylt, horisontalt montert, rørformig reaktor, f. eks. et Incoloy[®] 825-rør, med ytre diameter 2,5 cm og indre diameter 2,18 cm. De midterste 80 cm av totallengden på 120 cm var inne i den elektriske ovn for regulering av reaksjonstemperaturen. Tre grafittfylte doseringsventiler i serie ble anvendt som trykkreduksjonssystem for senkning av trykket på reduksjonsproduktblandingen. Reaktoren ble forhåndsfylt med avionisert vann. En dobbelthode-doseringspumpe ble anvendt for å nå det ønskede trykk. Systemet ble forhåndsoppvarmet til reaksjonstemperaturen på minst 225°C. En 30-prosentig vandig natriumacetatløsning ved en viss pH-verdi, samt 2-klor-1,1,1-trifluoretan ble matet uavhengig og kontinuerlig ved hjelp av doseringspumpen inn i den rørformige reaktor. Reaksjonen fant sted i det oppvarmede rør uten tilleggsagitering. Reaksjonstemperaturen ble automatisk regulert ved hjelp av en digital temperatur-regulator, og en strømstyrkeregulator (SCR) som følte et termoelement var innsatt aksialt i røret til sentrum av den oppvarmede seksjon. Trykket ble regulert manuelt ved justering av de tre doseringsventiler. Utløpsstrømmen var luftavkjølt og ble oppsamlet kontinuerlig i tre påfølgende feller hvor den første var ved omgivelsestemperatur, den annen ved 0°C og den tredje ved -78°C. De oppsamlede materialer i alle tre feller ble analysert ved gasskromatografi. Reaksjonsbetingelsene og resultatene fra reaksjonene er rapportert i tabell 4 nedenunder.

TABELL 4

For- søk nr.	Temp. °C	MPa over- trykk	Mateforhold g/min		Opp- holds- tid, 4 min.	Molforhold		pH for NaOAc- løsn.	Total for- søks- tid, min.	Prod.- opp- sø- lings- tid, timer	TFE ² -produkt	
			TFEC ¹	NaOAc		TFEC	NaOAc				Ondan- nelse, %	Utbytte, %
1	258	7,72	0,8	5,0	55	1,0	2,7	27,9	7,2	4,1	53,2	99,4
2	258	5,17	1,3	5,7	46	1,0	1,9	19,8	7,2	4,1	7,4	>90
3	258	9,47	0,8	4,6	59	1,0	2,4	23,7	6,2	5,0	60,1	73,5
4	259	9,30	0,9	4,7	57	1,0	2,2	21,5	5,6	5,0	49,4	72,2
5	258	9,44	0,8	5,0	54	1,0	2,5	25,6	5,9	5,5	65,0	90,8
6	259	9,30	0,8	4,8	56	1,0	2,5	24,5	6,0	23,8	68,0	93,4
7 ¹¹	269	9,30	0,9	4,6	58	1,0	2,1	21,1	6,0	5,1	62,8	89,3
8 ¹¹	277	9,30	0,8	4,7	58	1,0	2,7	26,7	6,0	5,2	77,0	91,1
9 ¹¹	278	9,30	0,9	4,5	59	1,0	2,1	21,0	6,0	5,7	74,1	93,6
10 ¹¹	288	9,30	0,9	4,9	54	1,0	2,2	22,1	6,0	5,0	67,8	93,4
11 ¹¹	277	9,30	1,1	6,4	43	1,0	2,6	25,2	6,0	4,6	64,0	85,4

¹¹ Incoloy® 825 ble anvendt.

Man vil forstå at de ovenfor beskrevne utførelsesformer kun er ment som eksempler og at fagmannen på området kan gjøre mange variasjoner og modifikasjoner uten å avvike fra oppfinnelsens ånd og ramme. Alle slike modifikasjoner og variasjoner er ment å være inkludert innen oppfinnelsens ramme slik den er definert i de medfølgende krav.

PATENTKRAV

1. Kontinuerlig fremgangsmåte for fremstilling av 2,2,2,trifluoretanol, k a r a k t e r i s e r t v e d følgende trinn:

Kontinuerlig å tilveiebringe 2-halogen-1,1,1-trifluoretan, et salt av en karboksylsyre og en hydroksylert forbindelse, særlig vann, til en reaksjonsblanding i en reaktor, idet halogen er valgt fra klor, brom og jod; å omsette 2-halogen-1,1,1-trifluo-
retanet, karboksylsyresaltet og den hydroksylerte forbindelse i reaktoren ved et reaksjonstrykk ved eller over det autogent utviklede trykk, særlig ved et trykk fra 5,17 MPa overtrykk opp til det kritiske trykk for den hydroksylerte forbindelse, og ved en reaksjonstemperatur på fra 223°C til den kritiske temperatur for den hydroksylerte forbindelse, hvorved det produseres en reaksjonsproduktblanding som inneholder 2,2,2-trifluoretanol, kontinuerlig å tappe ut minst en del av reaksjonsproduktblandingen fra reaktoren; kontinuerlig å separere uomsatt 2-halogen-1,1,1-trifluoretan fra den uttappede reaksjonsproduktblandingen; kontinuerlig å resirkulere det separerte, uomsatte 2-halogen-1,1,1-trifluoretan som del av 2-halogen-1,1,1-trifluoretanet tilført til reaksjonsblandingen, hvor nevnte uttapning, separering og resirkulering foretas under trykk; og å utvinne 2,2,2-trifluoretanolen fra resten av den uttappede reaksjonsproduktblandingen.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den uttappede reaksjonsproduktblandingen gis en temperatur som er effektiv for dannelse av en første fase som inneholder den overveiende mengde av uomsatt 2-halogen-1,1,1-trifluoretan, og en annen fase som inneholder den overveiende mengde av 2,2,2-trifluoretanol, at i det minste en del av den første fase separeres fra den annen fase, at den separerte første fase tilbakeføres som en del av det 2-halogen-1,1,1-trifluoretan som tilføres til reaksjonsblandingen, og at 2,2,2-trifluoretanol utvinnes fra den annen fase.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r v e d at den uttappede reaksjonsproduktblanding gis en temperatur som er effektiv for dannelsen av en første fase som inneholder den overveiende mengde av uomsatt 2-halogen-1,1,1-trifluoretan, og en annen fase som inneholder den overveiende mengde av 2,2,2-trifluoretanol, at den første fase separeres fra den annen fase, at den første fase tilbakeføres som en del av det 2-halogen-1,1,1-trifluoretan som tilbakeføres til reaksjonsblandingen, at den annen fase behandles med syre for overføring av karboksylsyresaltet i denne til dets karboksylsyreform, at karboksylsyren separeres fra den annen fase, at karboksylsyren med tilsetning av en base for tilbakedannelse av karboksylsyresaltet tilbakeføres som minst en del av det karboksylsyresalt som tilføres til reaksjonsblandingen for omsetning med 2-halogen-1,1,1-trifluoretan og at 2,2,2-trifluoretanol utvinnes fra den annen fase.

4. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at 2-halogen-1,1,1-trifluoretanet utgjøres av 2-klor-1,1,1-trifluoretan, hvorved uomsatt 2-klor-1,1,1-trifluoretan separeres fra den uttappede reaksjonsproduktblanding ved fraksjonert destillasjon.

5. Fremgangsmåte som angitt i hvilket som helst av kravene 3 og 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at karboksylsyren destilleres og separeres fra den annen fase ved destillasjon.

6. Fremgangsmåte som angitt i hvilket som helst av kravene 2, 3 og 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som 2-halogen-1,1,1-trifluoretan anvendes 2-klor-1,1,1-trifluoretan.

7. Fremgangsmåte som angitt i hvilket som helst av kravene 1-6, k a r a k t e r i s e r t v e d at karboksylsyresaltet tilføres til reaktoren ved blanding av en karboksylsyre, som eventuelt utgjøres av tilbakeført karboksylsyre, med en basisk løsning og at den oppnådde løsning ved en pH-verdi på 3-10 innføres i reaksjonsblandingen.

8. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at reaksjonen utføres ved en temperatur i intervallet 223°C-374°C.
9. Fremgangsmåte som angitt i hvilket som helst av kravene 1-8, k a r a k t e r i s e r t v e d at den kontinuerlige uttapning, separering og resirkulering gjennomføres under trykk ved eller nær reaksjonstrykket.
10. Fremgangsmåte som angitt i hvilket som helst av kravene 4 og 6-9, k a r a k t e r i s e r t v e d at 2-klor-1,1,1-trifluoretan og karboksylsyresaltet tilføres til reaksjonsblandingen i et molforhold på 1:05 til 1:10,0, fortrinnsvis 1:0,9 til 1:1,1.
11. Fremgangsmåte som angitt i hvilket som helst av kravene 1-10, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som karboksylsyresalt anvendes natriumacetat eller kaliumacetat.
12. Fremgangsmåte som angitt i krav 11, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes et molforhold mellom 2-klor-1,1,1-trifluoretan og kaliumacetat som tilføres til reaktoren, på 1,0 eller høyere ved anvendelse av kaliumacetat.
13. Fremgangsmåte som angitt i hvilket som helst av kravene 1-12, k a r a k t e r i s e r t v e d at reaksjonen utføres ved en temperatur på minst 250°C, fortrinnsvis minst 270°C.
14. Fremgangsmåte som angitt i hvilket som helst av kravene 1-13, k a r a k t e r i s e r t v e d at reaksjonen utføres ved et trykk på minst 6,89 MPa overtrykk.

161970

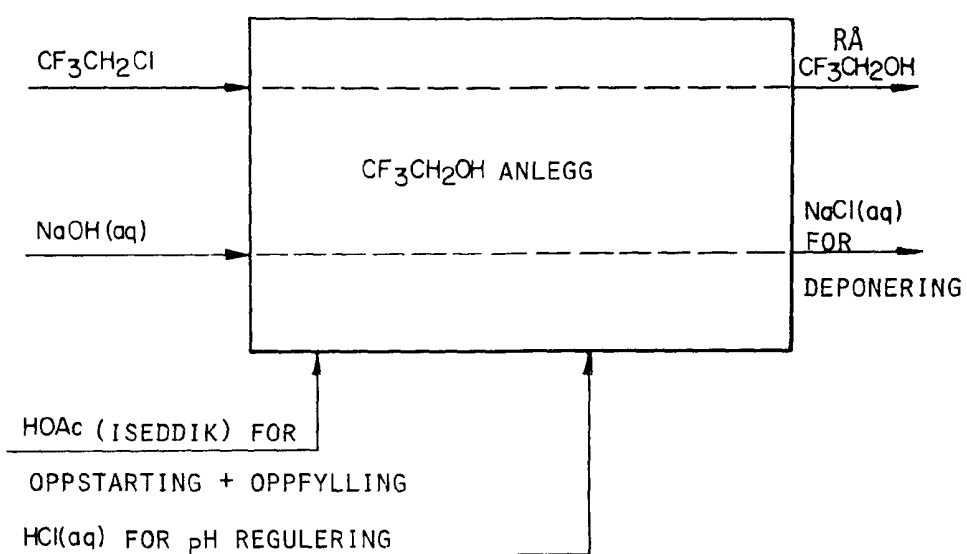
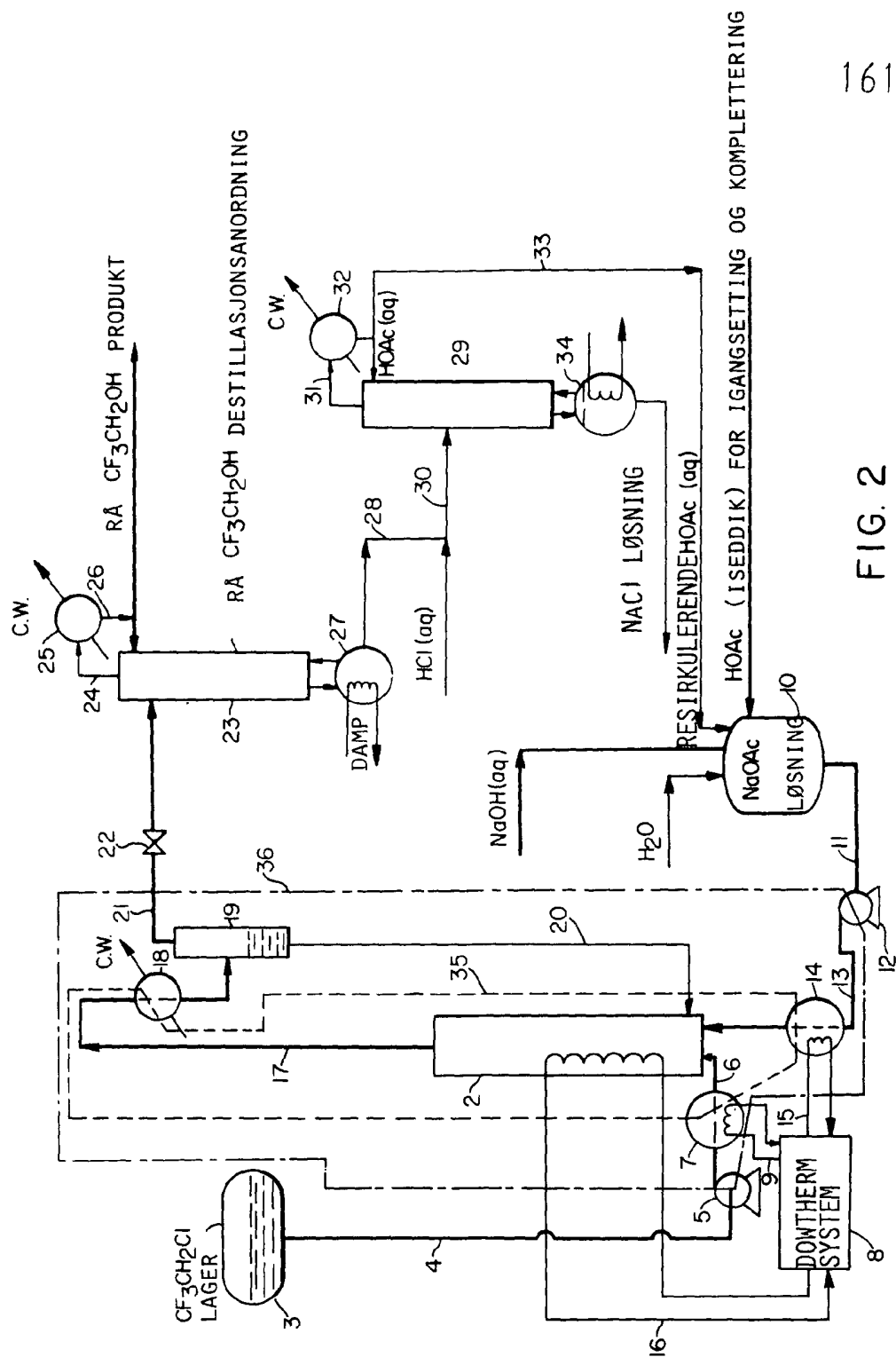


FIG. I



161970