



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102056879 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 05

(21) 申请号 200980121726. 8

(22) 申请日 2009. 06. 24

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2010. 12. 09

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2009/046078 2009. 06. 24

(87) PCT国际申请的公布数据
W02009/152006 EN 2009. 12. 17

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司
地址 美国特拉华州

(72) 发明人 S·M·蒂里 J·J·黑格多恩
J·A·舒尔茨 T·M·莱布
S·H·沃尔夫 S·K·森古普塔
G·P·尚克维茨

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公
司 72001
代理人 孟慧岚 李炳爱

(51) Int. Cl.
C07C 29/145(2006. 01)
C07C 31/38(2006. 01)

(56) 对比文件

US 3607952 A, 1971. 09. 21, 权利要求书以及
第 1-2 栏.

US 7041857 B1, 2006. 05. 09, 权利要求书、实
施例 3-5 以及摘要.

US 5256163 A, 1993. 10. 26, 第 1-3 栏、权利
要求 1-5 以及摘要.

审查员 尹瑶菲

权利要求书1页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

制备六氟异丙醇的连续方法

(57) 摘要

本发明提供了制备六氟异丙醇的连续方法, 该方法包括将六氟丙酮与六氟异丙醇和氢气接触以制备液体进料流; 将所述液体进料流引入到包含固载化氢化催化剂的反应器中以将所述六氟丙酮转化成六氟异丙醇并提供产物流; 并且从所述产物流回收至少一部分六氟异丙醇。优选地, 将一部分产物流再循环。所述反应器可以是填充床反应器或搅拌槽反应器。

1. 制备六氟异丙醇的连续方法,所述方法包括:

(a) 在混合设备中使六氟丙酮与六氟异丙醇和氢气接触以制备液体进料流;

(b) 将所述液体进料流引入到包含固载化氢化催化剂的反应器中以将所述六氟丙酮转化成六氟异丙醇并提供产物流;以及

(c) 从所述产物流回收至少一部分所述六氟异丙醇,

其中至少一部分所述产物流通过将一部分所述产物流再循环至步骤(a)中的混合设备而被重复利用;

其中所述进料流中的六氟异丙醇的浓度为70%至接近100%,并且六氟丙酮的浓度为接近0-30%;和

其中在一定温度下执行所述接触步骤以提供具有75-160℃的温度的进料流,并且其中在75-160℃的催化剂床温度下执行所述氢化步骤(b)。

2. 权利要求1的方法,所述方法还包括在步骤(a)之前的启动过程,所述启动过程包括用六氟异丙醇填充所述混合设备和所述反应器。

3. 前述任一项权利要求的方法,其中在步骤(a)中以一定量和一定速率加入氢气,以使六氟丙酮和六氟异丙醇的溶液饱和。

4. 权利要求1或2的方法,其中将氢气给料以保持2.17-13.9MPa的压力。

5. 权利要求1或2的方法,其中氢气泡在步骤(a)期间形成并且还包括在步骤(b)之前将所述气泡分离掉。

6. 权利要求1或2的方法,其中所述进料流中的六氟异丙醇的浓度为85-98摩尔%,并且六氟丙酮的浓度为2-15摩尔%。

7. 权利要求1或2的方法,其中所述催化剂包含催化金属和载体,其中所述催化剂包含催化金属,并且所述催化金属选自铬、钼、钨、铁、钴、镍、铜、钇、铈、钕、铕和铂;并且所述载体选自氧化铝、二氧化硅、氧化锆、活性炭、硅酸钙、石墨、和硅藻土。

8. 权利要求7的方法,其中所述催化剂的催化金属含量按所述催化剂的总重量计为45-60重量%。

9. 权利要求7的方法,其中所述催化剂的催化金属含量按所述催化剂的总重量计为0.5-10重量%。

制备六氟异丙醇的连续方法

[0001] 发明背景

[0002] 六氟异丙醇 (1,1,1,3,3,3- 六氟 -2- 丙醇, 本文缩写为 HFIP) 被用作药物和农用化学品的中间体, 作为溶剂或电子器件中的清洁剂, 以及由于其能溶解多种聚合物的能力而用于分析应用中。HFIP 表现出强的氢键, 并且将结合并溶解大多数具有接受点如氧、双键、或胺基团的分子。由于强的氢键, 与许多醚或胺形成了稳定的可蒸馏的络合物。HFIP 可溶于水 and 大多数有机溶剂中。它是挥发性的 (沸点 58.2°C) 并且极性的物质, 具有高的密度、低的粘度和低的表面张力。HFIP 对紫外光是透明的并且具有低的折射率。

[0003] 六氟异丙醇 (HFIP) 通常通过六氟丙酮 (HFA) 和 / 或 HFA 水合物的氢化而制备, 例如使用包含浆液催化剂的间歇反应器。此类方法具有有限的容量和较长的循环时间; 同时催化剂消耗、催化剂细粉的移除、以及催化剂回收是有问题的。

[0004] Katsuhara 等人在美国专利 4,564,716 中描述了使用非均相催化剂体系用于 HFA 水合物氢化的方法, 其是典型的间歇氢化方法。Katsuhara 等人公开了将 HFA 水合物氢化而不是 HFA, 以减少对于反应高浓度的有毒的 HFA 和在反应温度 (70-100°C) 下包含低沸点的 HFA (-28°C) 所需压力的忧虑。在该方法中, 催化剂在间歇反应结束时在反应器中沉淀。然后抽出一部分液体产品, 但是约 10% 的催化剂随着液体被抽出, 需要添加催化剂以补充初始装料并且使催化剂回收复杂化。

[0005] 间歇氢化与连续方法相比具有不足之处, 例如每一批次加热和冷却所需的能量和循环时间。因此, 间歇方法中的反应时间仅是总体循环时间的一部分, 所以该反应器的生产率比连续体系低的多。

[0006] Kawai 等人在 GB 2,073,181 中描述了用于 HFA 的连续蒸汽相氢化以形成 HFIP 的方法, 其通过在 30-140°C 下使 HFA 和氢气的混合物穿过固体催化剂固定床。虽然对间歇方法进行了改进, 但是蒸汽相氢化方法还具有缺点。由于放热的氢化反应所释放的热量, 整个催化剂床有高温出现。该温度上升可造成催化剂床热点, 其可导致副产物形成 (包括氢氟酸的生成) 并且缩短催化剂寿命。

[0007] 以上所列的应用中对 HFIP 的需求正快速增加。希望改善用于 HFA 氢化的可用方法。本发明提供了这样的方法。

[0008] 发明概述

[0009] 本发明提供了制备六氟异丙醇的连续方法, 该方法包括: (a) 在混合设备中使六氟丙酮与六氟异丙醇和氢气接触以制备液体进料流; (b) 将液体进料流引入到包含固载化氢化催化剂的反应器中以将六氟丙酮转化成六氟异丙醇并提供产物流; 以及 (c) 从产物流回收至少一部分六氟异丙醇。与启动相比, 该方法适用于稳态操作。也就是说, 在启动期间, 填充包括混合设备和反应器的反应器体系, 并且无六氟异丙醇被回收。

[0010] 所述反应器可以是填充床反应器或浆液反应器。所述反应器优选是填充床反应器。有利的是, 至少一部分产物流通过再循环至混合设备以提供步骤 (a) 中的 HFIP 而被再循环。

[0011] 附图简述

[0012] 图 1 是用于本发明中的具有填充床反应器的连续反应器体系。

[0013] 发明详述

[0014] 本发明包括在反应器体系中制备六氟异丙醇 (HFIP) 的连续液相方法, 所述反应器体系包括混合设备和反应器。所述方法包括: (a) 在混合设备中使六氟丙酮 (HFA) 与六氟异丙醇 (HFIP) 和氢气接触以制备液体进料流; (b) 将进料流引入到包含固载化氢化催化剂的反应器中, 以将 HFA 转化成 HFIP 以提供氢化的产物流; 以及 (c) 从产物流回收至少一部分 HFIP。优选地, 至少一部分产物流通过再循环至混合设备以提供步骤 (a) 中的 HFIP 而被重复利用。

[0015] HFA/HFIP 和氢气的接触步骤

[0016] 本发明方法中的第一步是在混合设备中使 HFA 与 HFIP 和氢气接触以制备液体进料流。可将 HFA 与 HFIP 和氢气按顺序依次接触或者同时接触。HFIP 可作为溶剂添加, 或者 HFIP 可作为氢化的产物流的一部分即作为再循环流添加。调整该接触步骤中的温度、压力和 HFA 与 HFIP 的相对量, 使得 HFA 溶解在 HFIP 中, 并且所述混合物为 HFA 的 HFIP 溶液。

[0017] 所述进料流基本上是液体形式的。优选的是, 氢气溶解在液体 HFA/HFIP 溶液中。然而, 所述液体流可包含一些气相形式的氢。优选地, 以一定量和一定速率添加氢气以使 HFA/HFIP 溶液饱和。

[0018] 所述接触步骤可在混合设备中执行。“混合设备”是指广义上的任何体系, 其中以一定方式使 HFA 与 HFIP 和氢气接触以便产生混合效应。例如, 混合设备可在 HFIP 与 HFA 和氢气的进料管的交叉点处。更典型的是所述混合设备是混合容器。优选地, 所述混合设备选自机械搅拌罐如高压釜, 或在线静态搅拌器。

[0019] 在优选的方法中, HFA、HFIP 和氢气被连续且同时给料到高压釜 (其是混合槽) 中以制备包含 HFA、HFIP 和氢气的液体进料流。使用活塞泵将 HFA 给料。将氢气给料, 并且将压力保持在 300-2000 磅 / 英寸² 表压 (下文称为“psig”, 2.17-13.9MPa), 优选 400-1500psig (2.86-10.4MPa), 并且更优选 600-1000psig (4.24-7.00MPa)。测量混合设备的顶部空间中的氢气压力, 并且将其保持在期望的压力范围内。搅拌提供足以防止传质限制的足够混合并且保持槽中的液体 HFIP 基本上被氢气饱和。在接触步骤中制备的进料流包含 HFIP、HFA 和氢。

[0020] 氢气泡可在接触步骤 (a) 期间形成并且存在于进料流中。当此类气泡形成时, 本发明的方法优选还包括在步骤 (b) 中将进料流引入到反应器中之前将接触步骤 (a) 期间所形成的氢气泡与进料流分离的步骤, 因此防止了过量的氢气被夹带到反应器中, 否则其可能导致效率降低和单程转化率降低。

[0021] 与稳态相比, 在启动时, 进料流包含最多 100% 的 HFIP。除非另外指出, 所有百分比以摩尔百分比提供。在启动时, 进料流包含接近 0% 的 HFA。认识到所述体系可用 100% 的 HFIP 填充并且缓慢达到用于稳态操作所期望的 HFA 浓度。因此, 本发明的方法可包括在步骤 (a) 之前的启动步骤, 所述启动步骤包括依次将 HFIP 给料到混合设备和反应器, 并且使 HFIP 从反应器再循环至混合设备。在该过程期间, 将加热应用至混合设备以加热 HFIP。

[0022] 在稳态操作期间, 进料流包含 70% 至接近 100%, 优选 85-98% 的 HFIP, 并且更优选 93-97% 的 HFIP。在稳态期间, 进料流包含接近 0-30%, 优选 2-15% 的 HFA, 并且更优选 3-7% 的 HFA。

[0023] 氢（包括溶解的氢，即溶解在包含 HFA 和 HFIP 的液体进料流中的氢）以 0-10%，并且优选 2-6% 的量存在。溶解度取决于压力。

[0024] 接触步骤在一定温度下执行以提供具有 75-160℃，优选 100-150℃，并且更优选 120-140℃ 温度的进料流。在优选的方法中，在连续操作期间，通过移除氢化的产物流的冷却器中的热量并且将冷却过的产物流再循环至接触步骤，而将进料流的温度保持在给定的或所选的温度。

[0025] HFIP 既是溶剂并且也是 HFA 氢化的产物。由于放热的氢化反应，进料流中高浓度的 HFIP 改善了缓和所述体系中温度的能力并且大大降低了 HFA 的蒸汽压。

[0026] 包含 HFA、HFIP 和氢的进料流可基于催化剂床的横截面积以 10 至 320kg/ 分钟 /ft² (108-3440kg/ 分钟 /m²)，优选 50-250kg/ 分钟 /ft² (538-2690kg/ 分钟 /m²)，最优选 130-200kg/ 分钟 /ft² (1400-2150kg/ 分钟 /m²) 的速率给料至催化填充床反应器。

[0027] 氢化

[0028] 可在一个或多个反应器中执行氢化步骤 (b)。当使用不止一个反应器时，所述反应器可以串联、平行、或者以串联和平行这两种方式排列。所述反应器可以是填充床反应器或浆液反应器。

[0029] 优选地，所述反应器为填充床反应器。填充床反应器（其是固定床反应器）的优点是反应物和产品与催化剂的分离是简单的。

[0030] 氢化步骤还可以在一个或多个连续的搅拌槽反应器中执行，其中在氢化步骤期间催化剂存在于浆液中。当使用搅拌槽反应器时，可将催化剂保持在筐中以避免额外的将催化剂与液体产品流分离的工序。

[0031] 将包含 HFA、HFIP 和溶解的氢的液体进料流引入到一个或多个反应器中，其中执行 HFA 的氢化以在产品流中产生 HFIP。

[0032] 当使用一个或多个填充床反应器时，所述反应器可以是升流或沉流构型的。在升流构型中执行氢化步骤具有使床中的氢气积聚可能性最小化的优点，所述氢气积聚可能减小有效润湿的催化剂表面积和反应的单程转化率。在沉流构型中执行氢化步骤使床流体化和催化剂细粉夹带的可能性最小化。当氢气泡在接触步骤期间形成时，并且当在沉流构型中操作时，所述方法优选还包括在反应器入口处的气 / 液分离设备中将氢气泡分离掉。

[0033] 给料至催化剂床的液体温度和催化剂床的温度显著影响 HFA 的转化率。较高的转化率在较高的温度下出现。催化剂床温度为 75-160℃，并且优选为 120-150℃。温度越低，转化率越低，而较高的温度产生过高的压力并且具有缩短催化剂寿命或产生酸性氟化物副产物的可能。

[0034] 反应器中的操作压力基本上与混合设备中的压力相同。

[0035] 产物流包含 HFIP，并且还可能包含未反应的氢和 / 或未反应的 HFA。在稳态操作期间，可将一部分该产物流从所述产物流中抽出作为支流（例如通过“T”型管或分路器），并且再循环至接触步骤。该部分可提供进料流中存在的全部或部分的 HFIP。

[0036] 对于绝热的反应器构型，在较大的再循环速率下，整个催化剂床的温度升高是较小的，而相反在较小的再循环速率下，整个催化剂床的温度升高是较大的。

[0037] 本发明的氢化步骤包括使在接触步骤 (a) 中制备的液体 HFA/HFIP/ 氢进料流与氢化催化剂接触。在该步骤中，HFIP 用作进料混合物中的溶剂或稀释剂。然后将进料流与氢

化催化剂接触。

[0038] 本发明的氢化步骤优选在填充床反应器中执行，例如活塞流反应器、管状反应器或其它固定床反应器，所述反应器填充有用于进料和氢反应的催化剂。应当理解，如上文所述的填充床反应器可以是单个填充床或串联或并行的多个填充床或它们的组合。不需要额外的氢；因此避免了滴流床操作。

[0039] 在氢化步骤中，进料流（HFA/HFIP/ 氢混合物）为基本上无氢气体的液体进料流。可通过使 HFA 与氢气和 HFIP 接触以制备被氢气饱和的液体进料来制备所述进料流。作为另外一种选择或除此之外，在使 HFA 与氢气和 HFIP 接触后，通过例如分离步骤中已知的气/液分离方法，可从进料流中移除氢气。制得不含氢气体的液体进料流的方法是已知的，例如美国专利 6, 123, 835、6, 428, 686、6, 881, 326 和 7, 291, 257 中所公开的那些。

[0040] 溶于 HFIP 溶剂/稀释剂中的氢气百分比大于溶于 HFA 反应物中的氢气百分比。反应所需的全部氢可优选得自填充床反应器溶液上游，从而消除了使氢气在反应器内循环的要求。

[0041] 氢化反应是高度放热的，因此在反应器中产生大量的热。可通过使用再循环液流来控制反应器温度。可将一部分反应器流出物再循环回至反应器的前面并且与新鲜的进料和氢气混合。所述方法可以是使用一系列串联的两个或更多个反应器的多级方法，并且在每个反应器进口处加入新鲜的氢气。再循环液流吸收一部分热并且减缓反应器内温度的升高。通过控制新鲜进料温度和再循环量可控制反应器温度。此外，由于再循环液流包含反应过的组分如 HFIP，因此再循环液流还用作惰性稀释剂。任选地，可使用例如终结反应器以将剩余的少量 HFA 氢化。

[0042] 催化剂

[0043] 每个反应器之中包含固载化氢化催化剂。“固载化催化剂”在本文中被定义为保留在反应器中的固定催化剂，如在床或管中或者固定在反应器中的某个位置，并且不需要在分离工序中与液体产品流分离。所述催化剂是成型的催化剂颗粒，包含催化金属或催化金属的混合物。所述催化金属可分散在载体上，如金属氧化物、混合的金属氧化物、或碳。为清楚起见，术语金属氧化物包括二氧化硅。本文也考虑整块催化剂（参见例如美国专利 6, 506, 361）。

[0044] 所述催化金属具有氢化活性（“活性金属”）并且选自元素周期表第 IB、VIB、VIIB 和 VIII 族中的金属。优选地，所述催化剂包含至少一种选自铬、钼、钨、铁、钴、镍、铜、钇、铈、钕、铟和铂的金属。更优选地，所述催化剂包含镍。所述金属可处于零价氧化态或者是化合物如氧化物的形式。所述金属可以是负载型的或者非负载型的。所述金属可以是 Raney- 型的。

[0045] 在本发明方法中，任选将金属促进剂与催化金属一起使用。合适的金属促进剂包括锡、铜、银和金。这些促进剂可与元素周期表第 VIII 族的金属联合使用。促进剂通常按所述催化金属的重量计以小于约 10% 的量使用。

[0046] 所述载体为具有高的总表面积（外表面积和内表面积）的多孔固体，其可提供高浓度活性位点/单位重量催化剂。所述载体优选具有较小直径的孔，所述直径优选为 50nm 或更小。优选的载体具有大于 20m²/g 的表面积。更优选地，所述载体具有大于 75m²/g 的表面积。还更优选地，所述载体具有至少 100m²/g 的表面积。所述催化剂载体可增强催化金

属的功能。负载型催化剂一般是优选的,因为催化金属被更有效地使用。表面积一般小于 $300\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0047] 合适的载体包括金属氧化物、混合的金属氧化物以及碳。氧化物载体包括氧化铝、二氧化硅、硅铝土、沸石、硅藻土、二氧化钛、二氧化钛-氧化铝、二氧化钛-二氧化硅、氧化锆、氧化镧、氧化镁、氧化钡、氧化钙、氧化锌、碳酸钙、硅酸铝、硅酸钙、和硫酸钡。碳包括活性炭、石墨、和原纤纳米管碳。可使用载体的组合。优选地,所述载体选自氧化铝、二氧化硅、氧化锆、活性炭、硅酸钙、石墨、和硅藻土。更优选地,所述载体选自氧化铝、二氧化硅、氧化锆、硅酸钙、和硅藻土。

[0048] 催化金属和载体的相对比例虽然不是决定性的,但是很重要。如果存在太少的催化金属,那么初始活性将低于所期望的活性,并且需要长的活化时间来使催化剂达到最大活性。应当理解,金属的重量百分比越高,反应就越快。负载型催化剂中催化金属优选的含量范围按负载型催化剂的总重量计为约 0.1% 重量至约 90% 重量。优选地,催化金属的浓度为约 0.2% 重量至约 75% 重量。更优选地,催化金属的浓度为约 0.5% 重量至约 60% 重量。

[0049] 具体地讲,当催化金属或其氧化物与载体结构相互作用(例如通过形成尖晶石相)时,较高浓度的催化金属是必须的。较高的浓度是指催化金属含量按负载型催化剂的总重量计优选为 45-60 重量%。对于非相互作用的载体,金属浓度较低,按负载型催化剂的总重量计优选有 0.5-10 重量%的催化金属。对于包括镍和钴的某些催化金属,相互作用的载体包括氧化铝和二氧化硅。对于钯和铂,非相互作用的载体包括氧化铝,而对于镍和钴,非相互作用的载体包括氧化锆。本领域的技术人员将会识别出哪些载体与哪些金属相互作用,并由此选择催化金属/载体组合物。

[0050] 所述催化剂为颗粒形式,优选为成型颗粒。“成型颗粒”是指所述催化剂为挤出物形式。挤出物包括圆柱体物、粒料或球体物。圆柱形可具有中空内部空间,其具有一个或多个加固肋。可使用三叶、四叶式立体交叉的矩形和三角形管状、十字形和“C”形催化剂。

[0051] 当使用填充床反应器时,所述催化剂颗粒直径优选为约 0.01 至约 0.5 英寸(约 0.25 至约 13mm)。所述催化剂颗粒直径更优选为约 1/32 至约 1/4 英寸(约 0.79 至约 6.4mm)。

[0052] 催化剂可从多个供应商处商购获得。作为另外一种选择,催化剂可通过本领域已知的多种途径制备。可使用各种催化剂,例如 Engelhard 1/16 英寸(1.6mm)3F Ni-3288E 三叶型(镍/混合的氧化物载体),或者其它负载在惰性载体上的镍催化剂如负载在硅藻土上的镍催化剂或负载在氧化铝上的镍催化剂。可使用其它催化剂和催化剂颗粒形状,如 Johnson Matthey HTC Ni500RP 三叶型催化剂(镍/氧化铝)。适用于本发明方法的金属催化剂如上所示负载在高表面积惰性载体上,所述载体在加工环境中是稳定的,是可替代的。

[0053] 可使用多种适宜的催化剂浓度。每个反应器内的催化剂量一般取决于反应器类型。就填充床反应器而言,每个反应器内的催化剂体积较高,而在浆液反应器中所述体积较低。在浆液反应器中,所述催化剂通常占所述反应器内容物的 0.1% 重量至约 30% 重量。所述催化剂优选占所述反应器内容物的 1% 重量至 15% 重量。

[0054] 催化剂再生

[0055] 催化剂的失活是催化剂生命周期的组成部分。因此,催化剂再生在整个方法的经济性中扮演着重要角色。在本发明中,有利的是,所述催化剂可在催化剂失活后再生至一定程度,即,HFA 的转化率和 / 或 HFIP 的选择性降至预定值以下。所述催化剂可再生,并且其活性和选择性可基本恢复至其初始值。

[0056] 所述催化剂的再生方法包括在氢气存在下在高温和高压下处理催化剂,任选地在含氧气体存在下在高温下处理催化剂,随后在高温和高压下用氢气处理。

[0057] 回收工序

[0058] 在稳态操作期间,将产物流连续地从反应器中移除。在稳态时,HFA 的添加速率可与产物流的移除(取出)速率相匹配。HFA 的添加速率和产物流的移除速率提供再循环流。

[0059] 使用常规方法从包含 HFIP 的产物流中回收 HFIP。该产物流还可包含未反应的氢和 / 或未反应的 HFA。为了随后的纯化,将产物流冷却并且降低产物流中的压力。因此,回收步骤包括冷却产物流和降低产物流的压力。然后将冷却的减压过的产物流给料至气 / 液分离器,其中将氢气和少量的以蒸汽相存在的 HFA 和 / 或 HFIP 与包含 HFIP 的液流分离。可通过蒸馏或本领域的技术人员已知的其它纯化方法进一步纯化。

[0060] 与由 Katsuhara 在美国专利 4,564,716 中所述的方法相比,在最初的启动之后,本发明的连续方法一直处于操作温度并且具有固载化催化剂的优点。使用固载化催化剂消除了对常规的催化剂处理、过滤设备的需要,并且由于较大的总体反应器生产率,只需较小体积的反应设备。通过反应器体系的再循环液体 HFIP 流导致高的至催化剂表面的传质速率,其使所需催化剂的量最小化,并且防止填充床中热点的形成,其提高了催化剂寿命。由于反应器中的 HFA 浓度可以为 2% 或更小,所以 HFA 可被直接氢化,消除了由 HFA 制备 HFA 水合物的需要。由于 HFA 的毒性和低沸点,在如此低的浓度下,可更容易且安全地操作 HFA。在间歇反应器中,最初的 HFA 浓度要大的多。本发明方法中较低的 HFA 浓度(超过一个数量级的小)降低了 HFA 的安全、健康和环境危害。

[0061] 与由 Kawai 等人在 GB 2,073,181 中所述的方法相比,本发明的再循环液相方法具有优点。整个反应器中较低的温度增加使得在氢化步骤中能优异地控制温度,使副产物的形成(包括氢氟酸的形成)最小化,并且导致催化剂寿命提高。

[0062] 基于图 1 的方法描述

[0063] 本发明的方法可在例如图 1 中所示的设备中实施。本领域的技术人员将认识到,许多组件可容易地由图 1 中具体所示的那些改变。因此,图 1 并不旨在限制本发明的液相催化氢化方法。所述方法的关键之处包括再循环氢化体系,其包括混合设备、反应器、再循环环路、以及连至气 / 液分离器的产物流分离部件。在启动时,用 HFIP 填充所述体系。

[0064] 现在描述用于图 1 中所示体系的本发明方法的一般操作。图 1 适用于本发明方法的反应器体系的简化示意图。混合设备 1 可以由机械搅拌槽、冲击液体表面的流动液体喷嘴、或者在一个或多个静态混合设备的任一侧上的三通管件组成。如图所示,混合设备 1 是高压釜。混合设备 1 包含含有氢、HFIP 和 HFA 的液体。将用氢气饱和过的包含 HFIP 和 HFA 的液流 2 给料至传送装置 3,其以泵示出。通过在混合设备 1 中提供充分的传质而将混合设备 1 中的液体用氢气饱和以防止氢气传质限制。混合设备 1 还提供将氢气泡与液流 2 分离以使夹带到传送装置 3 或填充床反应器 5 中的气体最少化。

[0065] 传送装置 3 将液流 4 给料至填充床反应器 5,其包含催化剂颗粒(未示出)。液流

4 包含氢、HFA 和 HFIP。HFIP 通过放热的 HFA 的氢化在填充床反应器 5 中制备。虽然填充床反应器 5 以单个反应器图示出,但可使用以串联、平行、或者以串联和平行这两种方式的多个填充床。任选地,当使用多个反应器时,所述反应器体系可包括介于单独的填充床之间的中间给氢系统和中间混合设备。每个填充床可由填充催化剂颗粒的管线(其将导致绝热的操作)或者热传递装置如管中包含有催化剂的管壳式换热器(以允许接近等温的操作)构成。

[0066] 产物流 6 从填充床反应器 5 出来。通过以支流 7 转移一部分产物流 6 回至混合设备 1 而建立再循环环路。据填充床反应器 5 的构型和期望的 HFIP 生产速率,表示作为支流 7 再循环的产物流 6 分数的产物流 6 的部分可以为 0 至 1 的任何值,即没有产物流 6 被转移或者全部的产物流 6 作为支流 7 被转移。

[0067] 如果需要,可使用再循环冷却器 8 将反应的热量从支流 7 中移除。将冷却剂供应流 10 给料至再循环冷却器 8 以将热量从支流 7 中移除。冷却剂作为冷却剂返回流 11 从再循环冷却器 8 中出来,并且冷却剂可通过换热器或其它合适的装置(未示出)再循环。在支流 7 冷却之后,其变为冷却过的再循环流 9,其从再循环冷却器 8 中出来并且流回混合设备 1。

[0068] 将加热流体作为加热介质供应流 12 给料至混合设备 1 用于加热混合设备 1 的内容物。加热流体作为加热介质返回流 13 从混合设备 1 中出来,并且加热流体可通过换热器或其它合适的装置(未示出)再循环。认识到,可使用供选择的替代方案(例如电)而不是如图所示的加热流体来向混合设备 1 提供热量。通过调节至混合设备 1 的加热介质供应流 12 和加热介质返回流 13 中加热介质的流量或者通过调节至再循环冷却器 8 的冷却剂供应流 10 和冷却剂返回流 11 中冷却剂的流量,将混合设备 1 中流体的温度控制在反应温度设定点。

[0069] 当需要将体系压力保持在期望的设定点时,将氢以含氢的气流 14 给料至混合设备 1。将 HFA 以液体 HFA 流 15 给料至传送装置 16,其可以是一个或多个计量泵。将来自传送装置 16 的液体 HFA 流 17 给料至混合设备 1 以获得期望的 HFIP 生产速率。

[0070] 在从产物流 6 移除支流 7 之后,将产物流 21 给料至产物流冷却器 19。可使用产物流冷却器 19 降低产物温度并且将压力降低时从该过程损失的 HFIP 最少化。将冷却剂供应流 18 给料至产物流冷却器 19 以将热量从产物流 21 中移除。冷却剂作为冷却剂返回流 20 从产物流冷却器 19 中出来,并且冷却剂可通过换热器或其它合适的装置(未示出)再循环。

[0071] 可将产物流 21 给料至在产物冷却器 19 上游的终结反应器(图 1 中未示出)以进一步减少产物流 21 中存在的 HFA 并因此降低最终的 HFIP 产品中的 HFA 浓度。

[0072] 将产物流 21 在产物流冷却器 19 中冷却并且变为冷却过的产物流 22。将冷却过的产物流 22 给料至减压装置 23。减压装置 23 可以是任何合适的减压装置,例如控制阀。减压装置 23 降低了冷却过的产物流 22 的压力以提供产物流 24。可使用减压装置 23 调节产物流 24 的流速以将混合设备 1 中的液位保持中设定点。可将从减压装置 23 出来的产物流 24 给料至气/液分离器 25,其提供气体流 26 和液体 HFIP 产物流 27。气体流 26 主要包含氢气,以及痕量的 HFA 和 HFIP。将气体流 26 送至涤气器。液体 HFIP 产物流 27 从气/液分离器 25 中出来并且被收集用于进一步纯化。

[0073] 材料和测试方法

[0074] Engelhard 1/16 英寸 (1.6mm) 3F Ni-3288E 三叶型催化剂为三叶形的负载型镍催化剂, 得自 Engelhard, DeMeem, Netherlands。载体为包含膨润土和氧化铝的金属氧化物混合物。

[0075] Johnson Matthey HTC Ni500RP 催化剂为三叶形的负载型镍 / 氧化镍催化剂, 得自 Johnson Matthey Chemicals, Emmerich am Rhein, Germany。载体为氧化铝。

[0076] HFA 和 HFIP 得自 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE。

实施例

[0077] 描述了以下实施例中所用优选方法的启动和连续操作的步骤。所述实施例提供所使用的过程变量。

[0078] 所述实施例在与图 1 类似的反应体系中执行。混合设备 1 为装有搅拌器、加热装置的 1 升的 316 不锈钢高压釜, 具有 2000psig(13.9MPa) 的设计压力。用型号为 1000D 的 Isco 注射器泵 16 将 HFA 给料至高压釜。泵 3 为 Lewa Ecoflow 319 不锈钢隔膜泵, 具有 1500psig(10.4MPa) 的设计压力。反应器 5 为 16×1 英寸 (40.6×2.54cm) 316 不锈钢 Schedule 80 管。将产品收集在 17×4 英寸 (43.2×10.2cm) 304 不锈钢气 / 液分离器 25 中, 其具有 2.25L 的容量。所使用的催化剂为 Engelhard 1/16 英寸 (1.6mm) 3F Ni-3288E 三叶型催化剂 (41.5g) 和 Johnson Matthey HTC NI500RP 三叶型催化剂 (39.2g)。

[0079] 在所述实施例的方法中, 将液体 HFIP(1.4kg) 填充到高压釜 1 中。使用泵 3 将包含 HFA、HFIP 和氢的液流 2 给料并且将进料流 4 给料至填充床反应器 5, 其已预先装载了催化剂颗粒。将从反应器出来的液体产物流 6 分出支流 7, 其被给料回至混合设备 1。向混合设备 1 提供电加热以加热液体内容物并且将液体温度控制在反应温度设定点。

[0080] 当需要将混合设备 1 的压力保持在期望的设定点时, 通过向混合设备 1 给料氢气供应流 14, 将混合设备 1 中的液体用氢气饱和。通过传送装置 16 将液体 HFA 进料流 15 给料, 所述传送装置将 HFA17 给料至混合设备 1 的速率控制在期望的流速。

[0081] 在产品冷却器 19 中, 冷却剂供应流 18 冷却产物流 21, 并且冷却剂返回流 20 从产品冷却器 19 流出。当需要将混合设备 1 中的液位保持在设定点时, 将主要包含 HFIP 和过量氢的产物流 21 从填充床反应器 5 的出口移除。产物流 22 通过产品冷却器 19 以降低产物流的温度并且将体系压力降低时从该过程损失的产物最少化。在将离开控制阀的较低压力的产物流 24 送至气 / 液分离器 25 之前, 将冷却过的产物流 22 给料至控制阀减压装置 23。将主要包含过量的氢气和痕量的 HFA 和 HFIP 的来自分离器的气体流 26 送至洗涤体系。从分离器收集液体 HFIP 产品 27 用于进一步纯化。

[0082] 用于所述实施例中的填充床升流反应器包括 1 英寸 (2.54cm) 外径的不锈钢管, 其具有 0.834 英寸 (2.12cm) 的内径和 10.5 英寸 (26.7cm) 的总长度。将多点热电偶安装在反应器中用于入口和整个床的床温的测量。催化剂床自身由 6 英寸 (15.2cm) 的 1/16 英寸 (1.6mm) Ni-32880E 三叶型催化剂组成, 其具有 41.5g 的总重量。将催化剂保持目筛网直接用在催化剂床的顶部和底部以将主要的催化剂颗粒保持固定。将 2 至 2.5- 英寸 (5.09 至 6.35cm) 深的断面的 1/8 英寸 (3.2mm) 的不锈钢球置于目筛网的上方和下方以确保均匀的流型通过所述床。最后, 将 100 微米的多孔金属支撑件安装在邻近进料入口和产物出口的

反应器的底部和顶部以支撑内部并且使细小的催化剂颗粒保留在反应器中。

[0083] 实施例 2 使用与上述相同的反应器构型,不同的是所述反应器以沉流构型使用而不是升流构型。反应器进料从床的顶部进入,而产物从床的底部离开。

[0084] 实施例 9 使用基本相同的升流反应器构型,不同的是使用 6 英寸 (15.2cm) 的 Johnson Matthey HTC Ni500 1.2RP 三叶型催化剂,其具有 39.16g 的总重量。

[0085] 实施例 1

[0086] 将 1400g 的 HFIP 装入混合设备。将搅拌速度设置在 800 转/分钟 (下文为“rpm”)。将 41.5g 的 Engelhard 1/16 英寸 (1.6mm) 3F Ni-3288E 三叶型催化剂装入填充床。如表 1 中所详述,条件如下: HFA 给料速度为 150g/小时,反应温度为 120℃,通过控制氢气添加将混合设备压力保持在 600psig (4.24MPa),并且再循环流速为 100mL/min。通过填充床的循环为升流构型的。在达到稳态后,将运行条件保持 3 小时。从入口至出口的整个填充床观察到 11℃ 的温度上升。如表 1 中所总结的,总的 HFA 摩尔转化率为 99.94% 并且所测得的残余 HFA 浓度为 627mg/kg (当通过气相色谱测量时,“GC”面积百分比)。HFIP 产品纯度 (根据 GC 面积百分比) 和相应的 HFIP 收率为 98.74%。运行结果总结在表 2 中。

[0087] 实施例 2

[0088] 所有条件与实施例 1 相同,不同的是通过填充床的循环是沉流构型的。在稳态持续运行的时间为 6 小时。整个填充床观察到 9℃ 的温度上升。总的 HFA 摩尔转化率为 99.93%,残余的 HFA 浓度为 699mg/kg (根据 GC 面积百分比)。运行结果总结在表 2 中。

[0089] 实施例 3-8

[0090] 所有条件与实施例 1 相同,除了如表 1 中所示的。运行结果总结在表 3 中。

[0091] 实施例 9

[0092] 所有条件与实施例 1 相同,不同的是催化剂为 39.2g 的 Johnson Matthey HTC Ni500RP 三叶型催化剂 (镍/氧化铝)。在稳态持续运行的时间为 6.5 小时。整个填充床观察到 7℃ 的温度上升。HFIP 产品纯度 (根据 GC 面积百分比) 为 99.61%,残余的 HFA 浓度为 14mg/kg (根据 GC 面积百分比)。总的 HFA 摩尔转化率大于 99.99%。运行结果总结在表 3 中。

[0093] 表 1: 反应器条件

[0094]

实施例	HFA 进料速率, g/h	反应温度, ℃	反应器压力, psig (MPa)	再循环流速, mL/min.
1	150	120	600 (4.24)	100
2*	150	120	600 (4.24)	100
3	150	120	900 (6.31)	125
4	86	120	600 (4.24)	100
5	180	120	900 (6.31)	87
6	86	100	600 (4.24)	100
7	180	130	600 (4.24)	100
8	150	140	600 (4.24)	100
9	150	120	600 (4.24)	100

[0095] * 实施例 2 使用沉流构型。

[0096] 将所有实施例的搅拌速度设置在 800rpm。

[0097] 表 2 : 实施例产品分析

[0098]

实施例	HFA*, 重量%	HFIP*, 重量%	总转化率, %	运行持续时间, h	整个床的温度上升, ℃
1	0.0627	98.74	99.94	3	11
2	0.0699	98.55	99.93	6	9
3	0.0507	98.36	99.94	2.5	8
4	0.0105	99.56	99.99	2	7
5	0.1081	98.29	99.89	3.5	15
6	0.4199	98.09	99.58	3.5	6
7	0.0414	98.92	99.96	3	13
8	0.0164	99.20	99.99	4	12
9	0.0014	99.61	>99.99	6.5	7

[0099] *HFA 和 HFIP 以及其它痕量化合物相加等于一百。

[0100] 表 2 显示 : 具有 HFIP 再循环的连续反应器可在宽范围的操作条件下实现高的 HFA 转化率 (> 99.5%) 以及高的 HFIP 收率。该性能可在升流和沉流两种操作下和使用不同催化剂时获得。HFIP 再循环导致整个绝热的填充床低的温度上升 (< 15℃), 甚至在所测试的最低再循环速率下。

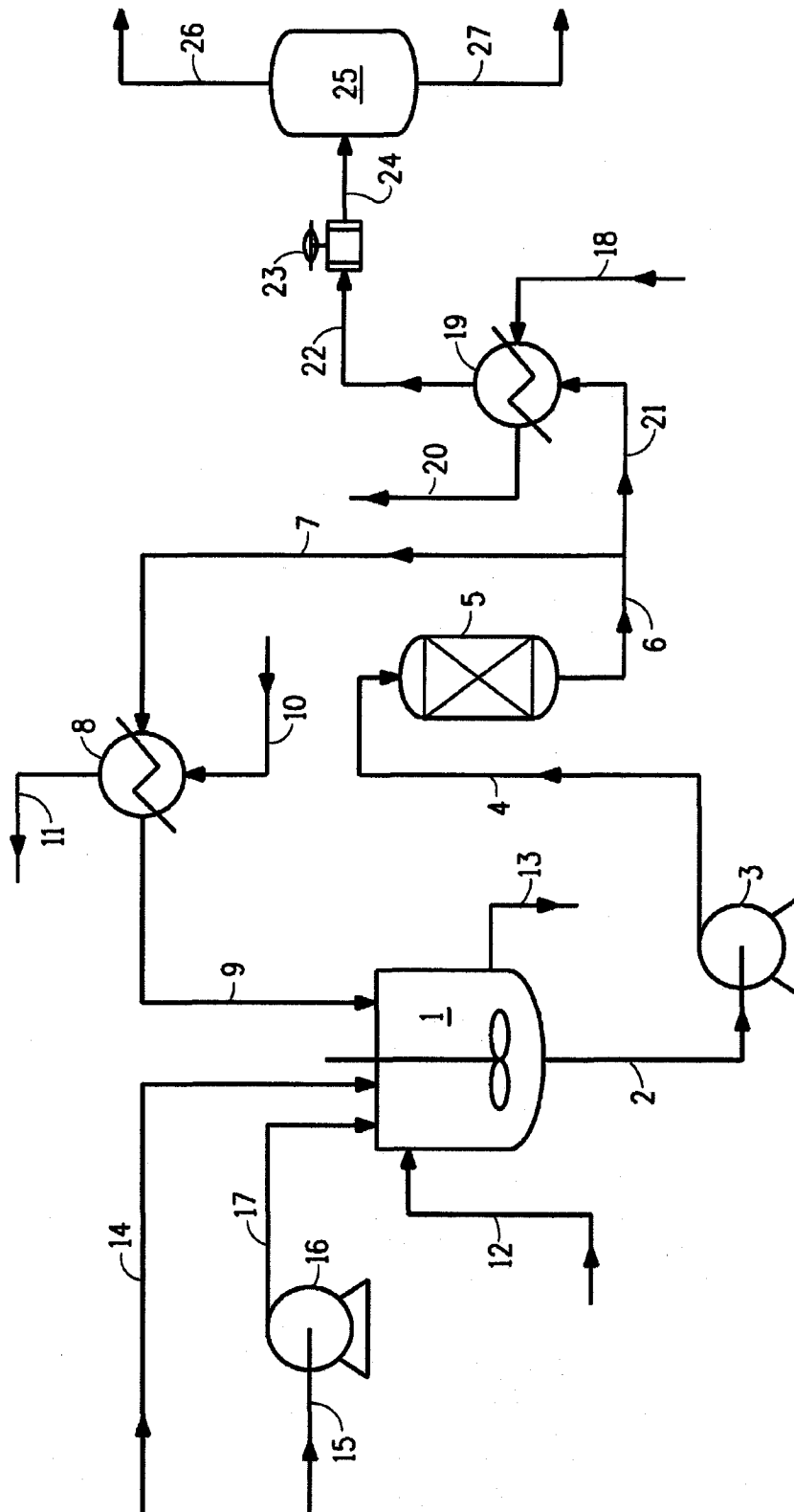


图 1