



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101534937 B

(45) 授权公告日 2012. 08. 29

(21) 申请号 200780042294. 2  
(22) 申请日 2007. 11. 06  
(30) 优先权数据  
06. 54878 2006. 11. 14 FR  
(85) PCT申请进入国家阶段日  
2009. 05. 14  
(86) PCT申请的申请数据  
PCT/FR2007/052304 2007. 11. 06  
(87) PCT申请的公布数据  
W02008/059154 FR 2008. 05. 22  
(73) 专利权人 阿克马法国公司  
地址 法国科隆布  
(72) 发明人 米歇尔·德维克  
(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所  
11105  
代理人 宋莉

(51) Int. Cl.  
*B01J 19/02* (2006. 01)  
*C07B 39/00* (2006. 01)  
(56) 对比文件  
CN 1327875 A, 2001. 12. 26, 全文.  
US 2004101448 A, 2004. 05. 27, 全文.  
FR 2277004 A1, 1976. 01. 30, 摘要、附图.  
FR 2374433 A1, 1978. 07. 13, 摘要、附图.

审查员 秦祖龙

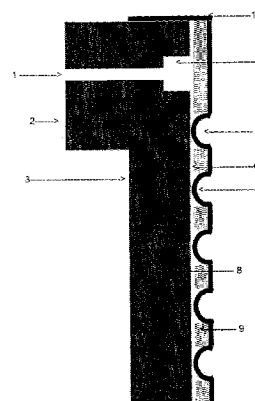
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 3 页

(54) 发明名称

涂覆的反应器、其制造方法及用途

(57) 摘要

本发明涉及耐酸腐蚀的涂覆的反应器、其制造方法以及其在超酸介质中的工艺中的应用。更具体而言,本发明涉及包括金属内壁并且使用穿孔薄板将含氟聚合物涂层固定于所述金属内壁上的反应器,所述穿孔薄板位于所述金属内壁和所述含氟聚合物涂层之间。所述薄板与所述反应器的金属壁接触的表面具有的粗糙度足以在所述薄板与所述反应器的金属壁之间形成自由空间(用于气体)。另外,所述反应器设有用于将所述自由空间中的压力维持低于所述反应器中压力的装置。



1. 涂覆的反应器,其包括金属内壁,含氟聚合物涂层固定于所述金属内壁上,所述固定由位于所述金属内壁和所述含氟聚合物涂层之间的穿孔薄板提供,并且所述薄板的与所述反应器的金属壁接触的面具有足够的粗糙度以作为所述薄板与所述反应器金属壁之间的自由空间(用于气体);所述反应器配备有使得能维持所述自由空间中的压力低于所述反应器的压力的装置。

2. 权利要求1的反应器,其特征在于,所述含氟聚合物为四氟乙烯和六氟丙烯的共聚物。

3. 权利要求1或2的反应器,其特征在于,所述含氟聚合物涂层的厚度为1~10mm。

4. 权利要求3的反应器,其特征在于,所述含氟聚合物涂层的厚度为1.5~5mm。

5. 权利要求1或2的反应器,其特征在于,所述穿孔薄板的厚度为1~10mm。

6. 权利要求5的反应器,其特征在于,所述穿孔薄板的厚度为3~6mm。

7. 权利要求1或2的反应器,其特征在于,被孔占据的表面占所述穿孔薄板的总表面的10~50%。

8. 权利要求7的反应器,其特征在于,被孔占据的表面占所述穿孔薄板的总表面的30~40%。

9. 权利要求1或2的反应器,其特征在于,在所述反应器的金属内壁上制造通孔。

10. 权利要求1或2的反应器,其特征在于,所述穿孔薄板设有垂直肋材。

11. 权利要求1或2的反应器,其特征在于,在所述反应器的内壁中机加工出一个或者多个环形凹槽。

12. 权利要求1或2的反应器,其特征在于,所述涂层填充有碳纳米管。

13. 制造前述权利要求中任一项的反应器的方法,其特征在于,该方法包括:使所述反应器的金属内壁与穿孔薄板的粗糙面接触并且将所述薄板的另一自由面与所述含氟聚合物涂层接触的步骤;之后进行固定步骤,在所述固定步骤期间在热和压力的作用下所述含氟聚合物涂层下沉穿过所述薄板的孔从而置于所述反应器的内壁之上。

14. 液相氟化方法,其特征在于,使用权利要求1-12中任一项的反应器。

## 涂覆的反应器、其制造方法及用途

### 技术领域

[0001] 本发明涉及耐酸腐蚀的涂覆的反应器、其制造方法以及其在超酸介质中进行的工艺中的应用。

### 背景技术

[0002] 为了有效地在超酸介质中进行反应、特别是液相中进行氟化反应,需要使用富含 HF 和  $\text{SbCl}_5$  (或者  $\text{SbCl}_x\text{F}_y$ ) 的反应介质以及高温 ( $80 \sim 120^\circ\text{C}$ )。液相中的无水 HF 与  $\text{SbCl}_5$  一起形成很有腐蚀性的超酸介质。对于制造工业反应器来说,普通的耐腐蚀金属和合金如不锈钢、因科镍 (Inconel)、镍、哈司特镍合金 (Hastelloy) 等不具有足够耐受性。

[0003] 一种解决方案 (JP 07-233102) 包括向不锈钢反应器内部涂布含氟聚合物涂层。另一解决方案 (US 4166536、US 3824115) 包括使用含有无机物质 (例如二氧化硅、石墨或者碳) 颗粒的含氟聚合物。

[0004] 然而,如专利 WO 99/00344 所强调的,向反应器内部涂布这类涂层产生许多技术问题:

[0005] - 通过聚合物粉末的喷雾和熔融而获得的聚合物沉积物是多孔的,金属被 HF 侵蚀并且该涂层脱落。

[0006] 通过熔融和滚塑获得的沉积物较厚并且更加防渗,但是该技术限于小规模反应器 (3785 升),此外,这些涂层,即使是厚涂层,仍有轻微的渗透性并且酸还是会在聚合物层与酸反应器的金属壁之间渗透,并且产生过压且过压导致含氟聚合物涂层显著溶胀和变形。

[0007] 专利 WO 99/00344 提议通过在反应器壁上钻小孔 (直径  $0.31\text{cm} \sim 1.27\text{cm}$ ) 而释放这些过压。

[0008] 而且,在工业反应器中使用含氟聚合物涂层目前仅在低温 ( $20 \sim 40^\circ\text{C}$ ) 下可行,因为含氟聚合物的膨胀系数比钢的膨胀系数高得多。在氟代烷烃的液相氟化所必需的温度 ( $80 \sim 120^\circ\text{C}$ ) 下,涂层的膨胀很高并且导致结构性破坏 (褶皱、拉伸、变形、撕裂、剥离),所述结构性破坏由于在热的时候该聚合物的力学强度低而加剧。

[0009] 此外,已知的是,聚合物和反应器中金属之间的膨胀不同的问题导致涂层脱落和剥离。存在使用含氟聚合物、以及树脂 (US 3779854) 和玻璃纤维的多层涂层的解决方案,但是该解决方案完全不适合于实施在超酸介质如 HF 中的反应。

[0010] 因此,至今尚未找到令人满意的解决方案用于制造化学上和力学上均对超酸腐蚀性介质具有耐受性的反应器。

[0011] 本发明的目的是提供在力学上和化学上均对酸腐蚀性介质具有耐受性的涂覆的反应器。

[0012] 因此,本发明涉及这样的反应器:其包括金属内壁,含氟聚合物涂层固定于所述金属内壁上,所述固定由位于所述金属内壁和所述含氟聚合物涂层之间的多孔金属薄板 (sheet) 提供,并且所述薄板的与所述反应器的金属壁接触的面具有足够的粗糙度以作为

所述薄板与所述反应器的金属壁之间的自由空间（用于气体）；所述反应器装有能维持所述自由空间中的压力低于所述反应器的压力的装置。

[0013] 可在所述反应器的金属壁上制造通孔以控制所述压力。

[0014] 与所述含氟聚合物涂层接触的所述薄板的孔的边缘优选地略微倒圆以防止任何可能破坏所述涂层的剪切。

[0015] 所述穿孔薄板可设有垂直肋材 (rib)，所述垂直肋材优选均匀排列。

[0016] 在制造穿孔薄板期间，在所述薄板中的不具有任何孔的区域中制造尤其是通过牵引 (draw) 或者弯曲而制造具有优选为半圆形或者梯形、并且有利地为  $0.1 \sim 1\text{cm}^2$  的截面的肋材。所述肋材之间的间隔优选为  $10 \sim 50\text{cm}$ 。

[0017] 所述含氟聚合物涂层的厚度可为  $1 \sim 10\text{mm}$  并且优选为  $1.5 \sim 5\text{mm}$ 。

[0018] 本发明中所使用的含氟聚合物 (FP) 为对酸介质具有耐受性的热塑性聚合物，特别是选自如下的热塑性聚合物：聚氯三氟乙烯 (PCTFE)、四氟乙烯和全氟丙烯的共聚物 (FEP)、四氟乙烯和全氟（丙基乙烯基醚）的共聚物 (PFA)、四氟乙烯和乙烯的共聚物 (ETFE)、三氟氯乙烯和乙烯的共聚物 (E-CTFE) 以及它们的混合物。

[0019] 优选地，所用含氟聚合物为四氟乙烯和六氟丙烯的共聚物 (FEP)，因为所述共聚物具有不使锑 (Sb) 扩散到所述聚合物中的性质。所用的 FEP 具有  $10 \sim 15$  重量%且优选  $12$  重量%的六氟丙烯。

[0020] 所述穿孔薄板的厚度可为  $1 \sim 10\text{mm}$  并且优选为  $3 \sim 6\text{mm}$ 。有利地，该厚度接近所述含氟聚合物涂层的厚度。

[0021] 当所述穿孔薄板上的孔为圆形时，所述孔的直径可为  $10 \sim 50\text{mm}$  并且优选为  $15 \sim 30\text{mm}$ 。

[0022] 所述孔也可作为椭圆形、正方形或者矩形形状。

[0023] 所述孔可通过钻孔和对边缘进行倒角、通过冲孔或者通过模压而制得。

[0024] 被孔占据的表面可占穿孔薄板的总表面的  $10 \sim 50\%$  且优选为  $30 \sim 40\%$ 。

[0025] 所述多孔金属薄板优选地以不锈钢制成。

[0026] 制造所述涂覆的反应器的方法包括：使反应器的金属内壁与穿孔薄板的粗糙面接触并且使所述薄板的另一自由面与含氟聚合物涂层接触的步骤；随后进行固定步骤，在所述固定步骤期间在热和压力的作用下所述含氟聚合物涂层下沉穿过所述薄板的孔从而置于所述反应器的内壁之上。

[0027] 所述反应器的内壁可完全涂覆或者仅涂覆在其与腐蚀性介质（液相）接触的部分上。有利地，仅在反应器室对所述内壁进行涂覆。

[0028] 使用常规装置将所述涂层以防渗方式附着到所述反应器室的顶部，例如：所述涂层的上边缘可在通过反应器盖的定位而压缩的一个或者两个聚四氟乙烯 (PTFE) 密封垫之间形成为喇叭口形的凸缘 (flared flange)，所述凸缘的角度优选为  $45^\circ \sim 90^\circ$ 。

[0029] 所述盖子的内壁也可包括由 FEP 或者对超酸反应介质具有耐受性的任何其它含氟聚合物制成的涂层。如对反应器室描述的一样，可简单地通过常规方法或者通过固定而附着所述涂层。

[0030] 可在反应器的内壁上、优选地垂直于所述穿孔薄板的肋材机加工出优选地具有  $0.2 \sim 2\text{cm}^2$  截面的一条或多条环形凹槽，以便收集通过所述肋材回收的气体。所制造的穿

过反应器金属壁的通孔可以通过管道将这些凹槽连接到用于对存在于所述涂层和所述反应器的金属内壁之间的压力进行控制的装置。有利地,在反应器的底部制造通孔以回收液体冷凝物。

[0031] 有利地,将所述凹槽机加工成与反应器室密封垫的卡件平齐。

[0032] 上述涂覆的反应器能经受得住超酸介质中的反应条件、特别是液相氟化反应中的条件,如 0 ~ 150℃且优选为 60 ~ 120℃的温度和 1 ~ 15 巴的绝对压力。

[0033] 为改善这样的反应器的导热性,所述含氟聚合物涂层可用碳纳米管填充。

[0034] 术语“纳米管”理解为指直径约 5 ~ 20 纳米 (nm) 并且长度约为直径的 100 ~ 1000 倍的管状物或中空纤维。

[0035] 碳具有三种公知的同素异形形式:无定形碳、石墨和金刚石。在非常轻且强的碳纤维中有石墨。钻石由于其非凡的力学性质以及其高的导热性而被经常使用。碳纳米管是碳的新的同素异形形式,其被视为处于常规碳纤维和新形式的碳如富勒烯之间的独特种类的含碳体系。它们的大的长度与直径比使得就某些性质而言可将它们视为一维结构。存在两种类型的碳纳米管:单壁纳米管和多壁纳米管。

[0036] 直径:单壁纳米管为几纳米,和多壁纳米管约为 10 到几十纳米。

[0037] 长度:几微米。

[0038] 在单壁碳纳米管为完美的情况下,可将其定义为卷起并且自封闭从而形成仅由碳原子构成的圆柱体的石墨烯 (graphene) 片。末端由两个基于碳的半球形成。

[0039] 多壁纳米管为单壁纳米管的同心堆叠。

[0040] 本发明的另一主题为包括由填充有碳纳米管的含氟聚合物制成的涂层的反应器。

## 具体实施方式

[0041] 借助于图 1-3 说明本发明的一个具体实施方式。

[0042] 图 1 为涂覆的反应器的垂直横截面。

[0043] 图 2 为投入使用后的涂覆的反应器的垂直横截面。

[0044] 图 3 为具有设有肋材的穿孔薄板的反应器室的水平横截面。

[0045] 对包括肋材 (10) 的穿孔薄板 (9) 的面进行调整并且通过几个焊点将其固定至反应器室 (3) 的金属内壁 (8) 上,所述金属内壁 (8) 设有通过导管而连接在一起的通孔。

[0046] 将由焊接在一起的 FEP 板构成的涂层 (7) 置于如上所述固定的穿孔薄板的自由面上。

[0047] 凹槽 (4) 加工成与反应器室密封垫 (2) 的卡件齐平并且使其可以收集来源于内壁 (8) 和包括孔 (5) 的穿孔薄板 (9) 之间的自由空间 (6) 的气体,并使其通过通孔 (1) 将该自由空间连接至压力控制装置。

[0048] 涂层的上边缘形成为 90° 喇叭口形的凸缘 (11)。

[0049] 然后,经由通孔 (1) 使用真空泵或者通过引入惰性气体而对存在于在所述反应器的金属内壁之间产生的自由空间中的压力进行控制,以确保将该压力保持为低于存在于所述反应器内部的压力的值。

[0050] 通过对所述反应器加压 (1 ~ 10 巴绝对压力),然后通过借助于加热夹套而使其达到 130℃和 160℃之间的温度而将所述反应器投入使用。这样的加热可使涂层软化从而确

保所述涂层在所述穿孔薄板的孔中包壳 (incrustation)。最后,冷却所述反应器但是将其保持在相同压力下。

[0051] 实施例

[0052] 用于对涂层进行测试的测试材料:

[0053] - 厚度 2.3mm 并且尺寸为 21cm×30cm 的 FEP 板。

[0054] - 厚度 5mm 并且尺寸为 25cm×36cm 的 316L 不锈钢板,其包括:夹套,所述夹套循环有经过所述不锈钢板的内表面(模拟反应器的内壁)上面的热油;和连接至真空泵的中心通孔。

[0055] - 内部尺寸为 19cm×28cm(外部尺寸为 25×36cm)的金属框架,其中可在几个点处将其旋拧到所述不锈钢板的上表面上。

[0056] - 多孔板金属薄板,其由 Gantois 以标号 R 25T 33 出售的钢制成并且具有以下特征:

[0057] - 尺寸:21cm×30cm;

[0058] - 厚度:3mm;

[0059] - 孔直径:2.5cm;和

[0060] - 孔数目(在框架的内部上):48。

[0061] 通过将金属框架旋拧在 FEP 板上而将放置在不锈钢板上的 FEP 板的周边以刚性和防渗方式固定至所述不锈钢板上。

[0062] 所述不锈钢板的内表面设有夹套,所述夹套循环有热油从而可对所述不锈钢板进行加热。在不锈钢板中心处的通孔与使得可在 FEP 板和不锈钢板之间抽真空的管子相连。

[0063] 对比测试:

[0064] 在真空下对如上定位的 FEP 板加热并且最高达 160°C,并且在膨胀的影响下观察到变形。由于 FEP 板的边缘是被夹住的,因此出现了与框架平齐的褶皱。此外,在压力下冷却之后这些褶皱继续存在。

[0065] 根据本发明的测试:

[0066] 将由钢制成的穿孔薄板金属板夹在 FEP 板和实心不锈钢板之间并且将该组件夹在金属框架上。

[0067] 如上所述进行测试(即:在真空下并且通过将不锈钢板加热至 160°C 进行测试)。

[0068] 观察到,在(FEP 和不锈钢板之间产生的空间中的)真空的作用下以及 FEP 在高温下软化的作用下,FEP 板沉入到所述薄板的孔中直至其与所述不锈钢板接触。此外,未观察到其它变形并且在框架的边缘处未出现褶皱。

[0069] 在真空下冷却之后,FEP 板保持完全平整且在各孔中轻微地包壳。

[0070] 在三次连续的在 160°C 下加热然后在真空下冷却的循环结束时,仍旧未观察到破坏。

[0071] 因此,FEP 在膨胀作用下的变形明显地控制于孔附近,并且未在板的整个表面上扩展导致以上测试中那样形成褶皱。

[0072] 因此,FEP 板的固定非常有效并且使得可确保涂层在高温下的正常使用。

[0073] 用于氟化反应的实验室实施的材料

[0074] 1 升反应器,其包括 316L 不锈钢反应室,该反应室具有 100mm 内径和 153mm 高度,

其中在所述不锈钢反应室的顶部机加工出具有 5mm 宽度和 2mm 深度的圆形凹槽（与用于固定盖的卡件平齐）。在所述卡件中制作直径 2mm 的孔，所述孔将所述凹槽连接至所述不锈钢室的外面。

[0075] 圆筒，其由多孔不锈钢薄板（厚度：2mm，孔直径：3mm，四个孔/cm<sup>2</sup>）制成并且具有 100mm 的外径和 110mm 的高度。将该圆筒配合到所述反应器室的内部。

[0076] FEP 涂层，其由通过焊接具有 1.5mm 厚度的 FEP 板获得的圆筒、焊接到所述圆筒的下端的 1.5mm FEP 弯曲底座、以及通过将所述圆筒的上端进行热成型而获得的 45° 的喇叭形凸缘组成。使该涂层适合由多孔板制成的圆筒的内部。

[0077] 在所有测试过程中将涂层后面的压力保持为大气压力，在所述反应器的壁上制成的孔的出口处未观察到泄漏。

[0078] 二氯甲烷的间歇氟化反应

[0079] 以这种方式形成的反应器中装入 120g 的 SbCl<sub>5</sub>、160g 的无水 HF 和 170g 的 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>，并且在 90°C 下加热 5 小时。释放出 HCl 并且将压力设定为 9 巴。

[0080] DC（二氯甲烷的转化率）为 83%，F31（氯氟甲烷）选择性为 9.4%，和 F32（二氟甲烷）选择性为 90.5%。

[0081] 全氯乙烯（PER）的间歇氟化反应：

[0082] 以这种方式形成的反应器装中入 150g 的 SbCl<sub>5</sub>、300g 的 HF 和 83g 的 PER。在释放 HCl 的情况下，在 13 巴的压力下，将其在 100°C 下加热 6 小时。

[0083] DC（PER 的转化率）为 99.9% 和 F123（二氯三氟乙烷）选择性为 96.3%。

[0084] 这些试验对 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 进行 18 次并对 PER 进行 8 次。在将反应器和穿孔薄板拆卸后，未观察到反应器内壁的腐蚀。

[0085] 这些测试表明，在压力和高温下的液相中的氟化反应条件下，FEP 涂层不能透过很有腐蚀性的反应介质。

[0086] 以这种方式形成的反应器使得可有效地实施氟化反应。

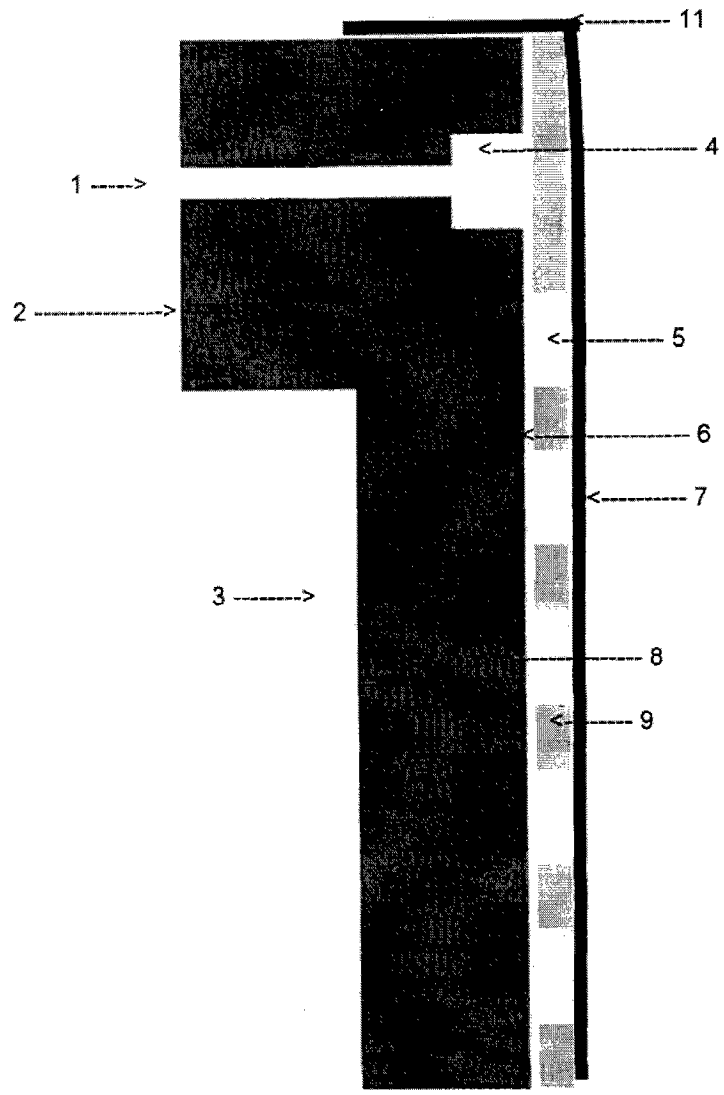


图 1

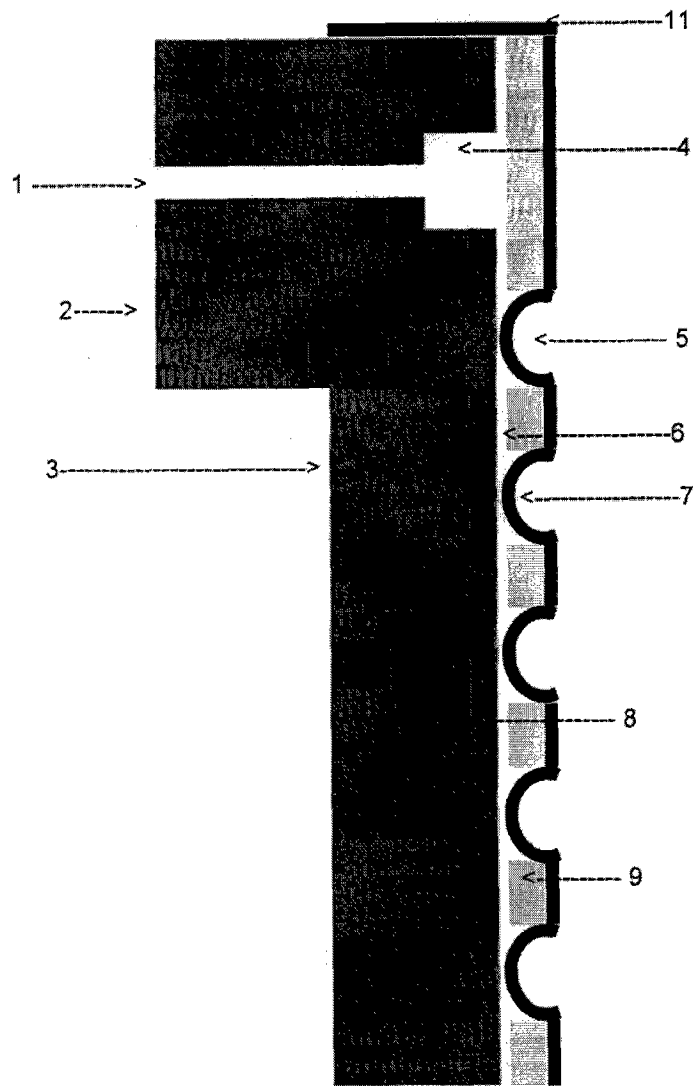


图 2

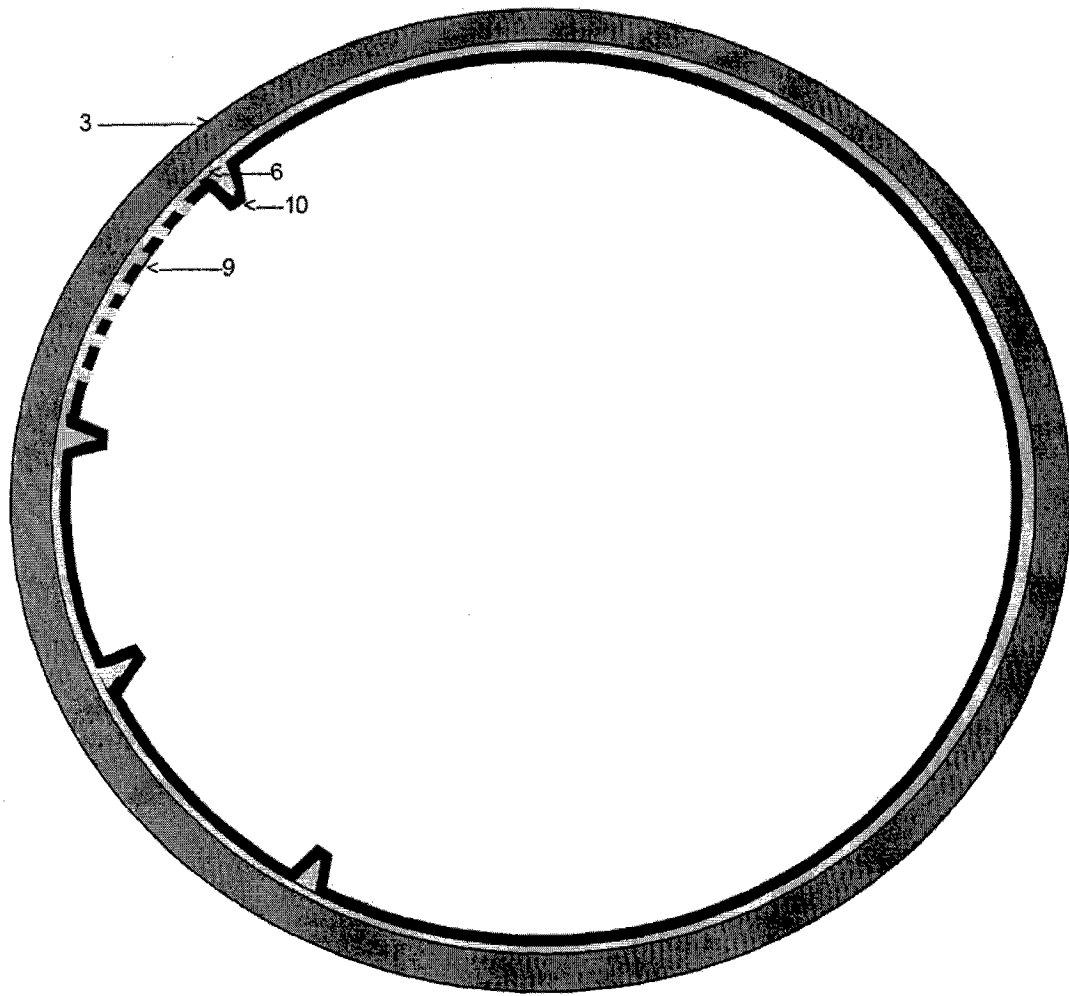


图 3