



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104671219 A

(43) 申请公布日 2015.06.03

(21) 申请号 201310636403.0

(22) 申请日 2013.12.02

(71) 申请人 浙江化工院科技有限公司

地址 312369 浙江省绍兴市上虞杭州湾精细
化工园区纬五路 31 号

申请人 浙江大学

(72) 发明人 鲍宗必 吕正璋 任其龙 徐卫国

陈姝含 杨亦文 陈忠民 胡杰

苏宝根 张治国 邢华斌

(74) 专利代理机构 浙江杭州金通专利事务所有

限公司 33100

代理人 刘晓春

(51) Int. Cl.

C01B 17/46(2006.01)

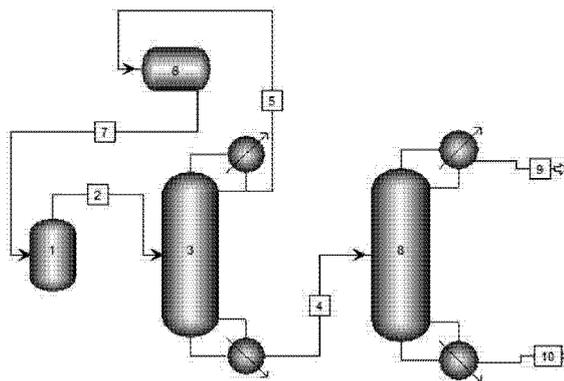
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种硫酰氯分离提纯工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种采用双塔精馏工艺从三氟乙酰氯生产反应废液中分离提纯硫酰氯的工艺，能够得到高纯度的硫酰氯产品，且生产成本低。制备的硫酰氯可用于芳香族化合物的氯化等。



1. 一种从三氟乙酰氯生产反应废液中分离提纯硫酰氯的工艺,其特征在于采用双塔精馏工艺,包括以下步骤:

(1) 将含有硫酰氯、三氟三氯乙烷、三氧化硫和焦硫酰氯的物流(2)送入一级精馏塔(3)进行精馏,控制精馏温度 $90 \sim 110^{\circ}\text{C}$,回流比为 $3 \sim 7$,塔顶得到基本上为三氟三氯乙烷和三氧化硫的物流(5)循环至三氟乙酰氯反应器(1),塔底处得到主要为硫酰氯和焦硫酰氯的物流(4);

(2)将物流(4)送入二级精馏塔(8)进行精馏,控制精馏温度为 $120 \sim 140^{\circ}\text{C}$,回流比为 $1 \sim 7$,塔顶得到高纯度硫酰氯成品(9),塔底处得到含焦硫酰氯的高沸物(10)。

2. 按照权利要求1所述的从三氟乙酰氯生产反应废液中分离提纯硫酰氯的工艺,其特征在于所述步骤(1)中一级精馏塔(3)为填料塔,理论塔板数为 $5 \sim 12$ 。

3. 按照权利要求1所述的从三氟乙酰氯生产反应废液中分离提纯硫酰氯的工艺,其特征在于所述步骤(2)中二级精馏塔(8)为填料塔,理论塔板数为 $7 \sim 10$ 。

4. 按照权利要求2或3所述的从三氟乙酰氯生产反应废液中分离提纯硫酰氯的工艺,其特征在于所述精馏塔中填料为玻璃填料或陶瓷填料。

5. 按照权利要求1所述的从三氟乙酰氯生产反应废液中分离提纯硫酰氯的工艺,其特征在于所述物流(2)中各主要成分按质量比计为:硫酰氯 $70\% \sim 85\%$ 、三氟三氯乙烷 $1\% \sim 10\%$ 、三氧化硫 $10\% \sim 20\%$,焦硫酰氯 $2\% \sim 5\%$ 。

6. 按照权利要求1所述的从三氟乙酰氯生产反应废液中分离提纯硫酰氯的工艺,其特征在于所述硫酰氯成品(9)的纯度为 98% 以上。

7. 按照权利要求1所述的从三氟乙酰氯生产反应废液中分离提纯硫酰氯的工艺,其特征在于所述步骤(1)塔顶处得到基本上为三氟三氯乙烷和三氧化硫的物流(5)中,焦硫酰氯含量小于 0.1% ,硫酰氯质量含量小于 1% 。

8. 按照权利要求1所述的从三氟乙酰氯生产反应废液中分离提纯硫酰氯的工艺,其特征在于所述步骤(1)中塔顶馏出液基本上为三氟三氯乙烷和三氧化硫的物流(5)的温度为 $50 \sim 70^{\circ}\text{C}$ 。

一种硫酰氯分离提纯工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及一种硫酰氯分离提纯技术,尤其是涉及一种三氟乙酰氯生产过程反应废液中硫酰氯的分离提纯技术。

背景技术

[0002] 硫酰氯是一种重要的化工产品,可用于芳香族化合物的氯化、羧酸的氯化及其他各种有机和无机化合物的氯化,也用于制造医药品、染料、表面活性剂等。其制备方法主要包括三种:(1)氯化法,将干燥的二氧化硫和氯气在活性炭催化剂存在下进行反应,生成的硫酰氯经冷凝,制得硫酰氯成品;(2)用活性炭或樟脑为催化剂使二氧化硫与氯气直接反应可制得硫酰氯;(3)由三氟三氯乙烷(CFC-113a 或 R113a)和三氧化硫通过固定床催化反应。

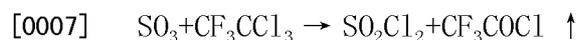
[0003] 对于第三种生产方法,反应产物中除三氟乙酰氯和硫酰氯外,还包括未反应的三氟三氯乙烷、三氧化硫(SO₃)以及副反应产生的焦硫酰氯等杂质。反应产物经过冷凝分离得到三氟乙酰氯气体产品,剩余的冷凝液通过常压蒸馏可回收部分三氟三氯乙烷和三氧化硫,但釜液中硫酰氯的纯度仅为70%左右,达不到一级品要求(>95%),不能有效利用。

[0004] 现有工艺采用简单精馏提取 R113a 和 SO₃ 后,通过水解釜内残液以回收尚存的 R113a,与此同时,硫酰氯则因水解而产生了大量的硫酸及盐酸等强酸废液,造成了硫酰氯重要副产物资源的极大浪费。若对硫酰氯产物加以提纯与利用,不但能有效降低三氟乙酰氯生产成本,且能克服现有工艺废酸排放量大的缺点。

发明内容

[0005] 本发明提供一种从三氟乙酰氯生产过程反应废液中分离提纯硫酰氯的工艺,能够降低三氟乙酰氯生产成本、克服现有工艺废酸排放量大的缺点。

[0006] 本发明所述的硫酰氯由三氟三氯乙烷(CFC-113a)和三氧化硫通过固定床催化反应得到,反应方程式如下:



[0008] 在硫酰氯合成过程中,其产物混合液中通常含有硫酰氯、三氟三氯乙烷、三氧化硫和焦硫酰氯等,按质量比计为:硫酰氯70%~85%、三氟三氯乙烷1%~10%、三氧化硫10%~20%,焦硫酰氯2%~5%。在常压下(101.325kPa),硫酰氯的沸点为69.1℃,三氟三氯乙烷沸点为46.0℃,三氧化硫沸点为44.8℃,三者沸点较为接近,普通的精馏操作难以将三者分离,本发明通过两级精馏的手段得到高纯度的硫酰氯,具体如下:

[0009] 一种从三氟乙酰氯生产反应废液中分离提纯硫酰氯的工艺,采用双塔精馏工艺,包括以下步骤:

[0010] (1)将含有硫酰氯、三氟三氯乙烷、三氧化硫和焦硫酰氯的物流(2)送入一级精馏塔(3)进行精馏,控制精馏温度90~110℃,回流比为3~7,塔顶得到基本上为三氟三氯乙烷和三氧化硫的物流(5)循环至三氟乙酰氯反应器(1),塔底处得到主要为硫酰氯和焦

硫酰氯的物流(4)；

[0011] (2)将物流(4)送入二级精馏塔(8)进行精馏,控制精馏温度为 120 ~ 140℃,回流比为 1 ~ 7,塔顶得到高纯度硫酰氯成品(9),塔底处得到含焦硫酰氯的高沸物(10)。

[0012] 作为优选的方式,上述步骤(1)中一级精馏塔(3)优选为填料塔,理论塔板数优选为 5 ~ 12,塔顶馏出液基本上为三氟三氯乙烷和三氧化硫的物流(5)的温度为 50 ~ 70℃;上述步骤(2)中二级精馏塔(8)优选为填料塔,理论塔板数优选为 7 ~ 10;所述一级精馏塔(3)和二级精馏塔(8)中的填料优选为玻璃填料或陶瓷填料。

[0013] 经过上述步骤(1)第一级精馏后,塔顶处得到基本上为三氟三氯乙烷和三氧化硫的物流(5)中,焦硫酰氯含量小于 0.1%,硫酰氯质量含量小于 1%。

[0014] 经本发明制备的硫酰氯成品的纯度在 98% 以上,作为优选的方式,硫酰氯成品的纯度在 99% 以上。

[0015] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0016] (1)两级精馏工艺,可有效回收三氟乙酰氯生产过程反应废液中的硫酰氯,且硫酰氯产品纯度达到 98% 以上、回收率达到 60% ~ 80%;

[0017] (2)对三氟乙酰氯生产过程反应废液进行资源化利用,不仅绿色环保,而且能有效降低三氟乙酰氯产品的生产成本。

附图说明

[0018] 图 1 为硫酰氯分离提纯双塔精馏工艺流程,其中:

[0019] 1- 三氟乙酰氯反应釜,2- 含有硫酰氯、三氟三氯乙烷、三氧化硫和焦硫酰氯的生产反应废液,3- 一级精馏塔,4- 要为硫酰氯和焦硫酰氯的物流,5- 基本上为三氟三氯乙烷和三氧化硫的物流,6- 低沸物产品罐,7- 基本上为三氟三氯乙烷和三氧化硫的物流,8- 二级精馏塔,9- 硫酰氯成品,10- 含焦硫酰氯的高沸物

具体实施方式

[0020] 下面结合具体实施例对本发明进行进一步说明,但不能将本发明局限于这些具体实施方式。本领域技术人员应该认识到,本发明涵盖了权利要求范围内所可能包括的所有备选方案、改进方案和等效方案。

[0021] 实施例 1

[0022] 按照说明书附图图 1 采用双塔连续常压精馏分离提纯硫酰氯,生产反应废液(2)来自三氟乙酰氯生产线,其中硫酰氯、三氟三氯乙烷、三氧化硫和焦硫酰氯的质量含量分别为 80%、5%、12% 和 3%。一级精馏塔(3)和二级精馏塔(8)均装填玻璃弹簧填料。将生产反应废液(2)通入一级精馏塔(3)进行精馏,控制塔顶和塔釜温度分别为 48 ~ 56℃和 100 ~ 105℃,一级精馏塔(3)的回流比为 5,理论塔板数 10 块,从塔顶处得到基本上为三氟三氯乙烷和三氧化硫的物流(5),循环至反应器(1)继续进行反应,塔底处得到主要为硫酰氯的物流(4),其中硫酰氯的质量含量为 95% 左右。继续将主要为硫酰氯的物流(4)通入二级精馏塔(8)进行精馏,控制塔顶和塔釜温度分别为 68 ~ 69.5℃和 130℃左右,精馏塔回流比为 3,理论塔板数 8 块,从塔顶处收集得到高纯度硫酰氯成品(9),纯度为 98.6%,回收率为 65.2%,塔底处得到含焦硫酰氯的高沸物(10)。

[0023] 实施例 2

[0024] 其他条件同实施例 1, 改变生产反应废液(2), 其中硫酰氯、三氟三氯乙烷、三氧化硫和焦硫酰氯的质量含量分别为 85%、7%、4% 和 4%, 从二级精馏塔(8)塔顶处收集得到, 纯度为 98.2%, 回收率为 80.3%。

[0025] 实施例 3

[0026] 其他条件同实施例 1, 改变一级精馏塔(3)的回流比为 5, 二级精馏后得到的高纯度硫酰氯成品(9)的纯度为 99.1%, 回收率为 75.4%。

[0027] 实施例 4

[0028] 其他条件同实施例 1, 改变二级精馏塔(8)的回流比为 7, 二级精馏后得到的高纯度硫酰氯成品(9)的纯度为 99.5%, 回收率为 68.7%。

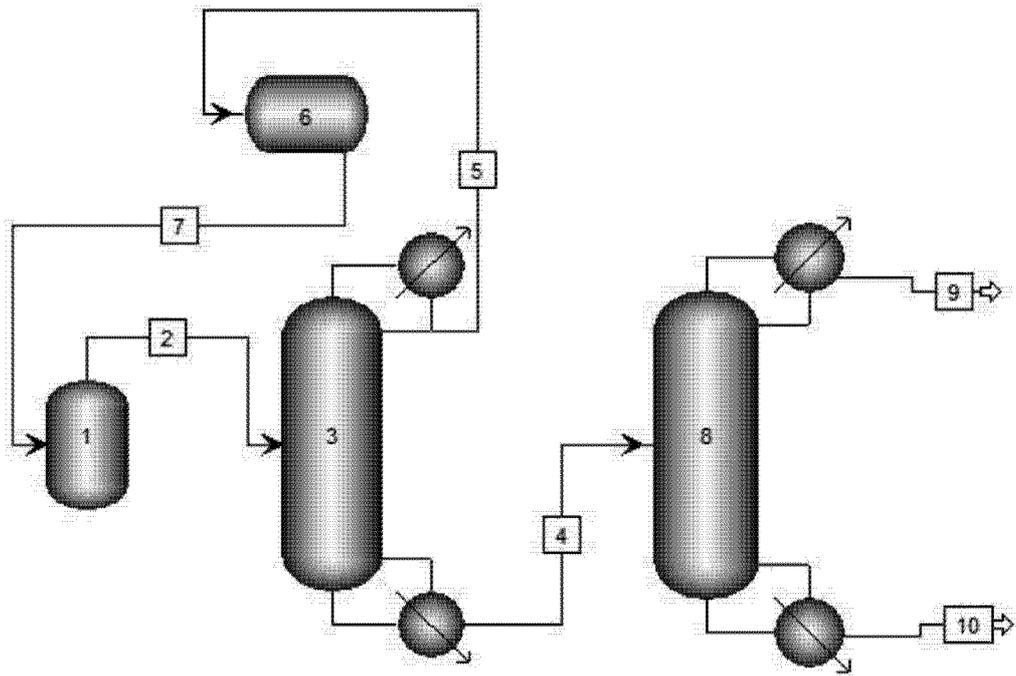


图 1