



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102471207 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 06

(21) 申请号 201080033517. 0

C07C 51/62 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 07. 07

C07C 51/64 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C07C 53/48 (2006. 01)

0903580 2009. 07. 21 FR

C07C 53/18 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2012. 01. 21

CN 1287996 A, 2001. 03. 21, 全文.

(86) PCT国际申请的申请数据

US 5919341 A, 1999. 07. 06, 全文.

PCT/EP2010/059747 2010. 07. 07

US 5919341 A, 1999. 07. 06, 全文.

(87) PCT国际申请的公布数据

GB 976316 A, 1964. 11. 25, 全文.

W02011/009726 FR 2011. 01. 27

CN 1121064 A, 1996. 04. 24, 全文.

(73) 专利权人 罗地亚经营管理公司

Walter Den 等. Photooxidation and biotrickling filtration for controlling industrial emissions of trichloroethylene and perchloroethylene. 《Chemical Engineering Science》. 2006, 第 61 卷

地址 法国欧贝维尔耶

(72) 发明人 L·圣雅尔默斯 F·梅斯

李勋. 二氯乙酰氯的生产和应用. 《中国氯碱》. 2001, (第 02 期), 第 28-29 页.

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

审查员 臧丽红

代理人 陈文平

(51) Int. Cl.

C07C 51/04 (2006. 01)

C07C 51/58 (2006. 01)

C07C 51/60 (2006. 01)

权利要求书3页 说明书8页

(54) 发明名称

制备卤代乙酰氟及其衍生物的方法

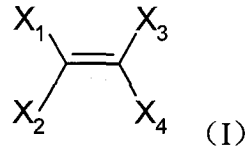
(57) 摘要

本发明涉及一种制备卤代乙酰氟及其衍生物的方法。根据本发明的制备卤代乙酰氟的方法的特征在于其包括如下步骤：- 在如下条件下通过光氧化卤代乙烯化合物制备卤代乙酰卤的步骤，所述条件使得卤代乙烯化合物转化为卤代乙酰卤的转化率不高于 80%，产生主要包括卤代乙酰卤和过量的卤代乙烯化合物的反应混合物，- 通过使所得混合物与氢氟酸反应实现所述混合物部分氟化的步骤，使得可以得到卤代乙酰氟和过量卤代乙烯化合物的混合物，- 将所述卤代乙酰氟与所述过量卤代乙烯化合物分离的步骤。本发明更具体地可用于制备在三氟乙酸的制造中用作中间物质的三氯乙酰氟。

CN 102471207 B

1. 一种制备卤代乙酰氟的方法,特征在于其包括如下步骤:

- 在如下条件下通过光氧化卤代乙烯化合物而制备卤代乙酰卤的步骤,所述条件使得卤代乙烯化合物转化为卤代乙酰卤的转化率至多等于 80%,产生主要包括卤代乙酰卤和过量的卤代乙烯化合物的反应混合物,所述卤代乙烯化合物对应于下式:



在该式中:

-X₁、X₂ 和 X₃ 代表氢原子或氯或溴原子,

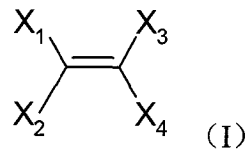
-X₄ 代表氯或溴原子,

- 通过使所得混合物与氢氟酸反应将所述混合物部分氟化的步骤,使得可以得到卤代乙酰氟和过量卤代乙烯化合物的混合物,

- 将所述卤代乙酰氟与所述过量卤代乙烯化合物分离的步骤。

2. 一种制备氟代乙酰氟的方法,特征在于其包括如下步骤:

- 在如下条件下通过光氧化卤代乙烯化合物制备卤代乙酰卤的步骤,所述条件使得卤代乙烯化合物转化为卤代乙酰卤的转化率至多等于 80%,产生主要包括卤代乙酰卤和过量的卤代乙烯化合物的反应混合物,所述卤代乙烯化合物对应于下式:



在该式中:

-X₁、X₂ 和 X₃ 代表氢原子或氯或溴原子,

-X₄ 代表氯或溴原子,

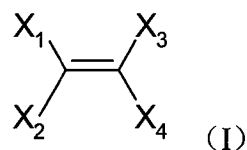
- 通过使所得混合物与氢氟酸反应将所述混合物部分氟化的步骤,使得可以得到卤代乙酰氟和过量卤代乙烯化合物的混合物,

- 将所述卤代乙酰氟与所述过量卤代乙烯化合物分离的步骤,

- 将所得卤代乙酰氟氟化以得到氟代乙酰氟的第二步骤,该步骤通过使所述卤代乙酰氟与氢氟酸在气相中在铬基催化剂存在下反应而进行。

3. 一种制备氟代羧酸的方法,特征在于其包括如下步骤:

- 在如下条件下通过光氧化卤代乙烯化合物制备卤代乙酰卤的步骤,所述条件使得卤代乙烯化合物转化为卤代乙酰卤的转化率至多等于 80%,产生主要包括卤代乙酰卤和过量的卤代乙烯化合物的反应混合物,所述卤代乙烯化合物对应于下式:



在该式中:

-X₁、X₂ 和 X₃ 代表氢原子或氯或溴原子,

-X₄ 代表氯或溴原子,

- 通过使所得混合物与氢氟酸反应将所述混合物部分氟化的步骤,使得可以得到卤代乙酰氟和过量卤代乙烯化合物的混合物,

- 将所述卤代乙酰氟与所述过量卤代乙烯化合物分离的步骤,

- 将所得卤代乙酰氟氟化以得到氟代乙酰氟的第二步骤,该步骤通过使所述卤代乙酰氟与氢氟酸在气相中在铬基催化剂存在下反应而进行,

- 将所得氟代乙酰氟水解产生氟代羧酸的步骤。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的方法,其特征在于所述卤代乙烯化合物是偏二氯乙烯、三氯乙烯或四氯乙烯。

5. 根据权利要求 1 至 3 中的一项所述的方法,其特征在于所述卤代乙烯化合物转化为卤代乙酰卤的转化率为 30 至 80%。

6. 根据权利要求 1 至 3 中的一项所述的方法,其特征在于所得混合物包含 20 至 70 重量%的卤代乙酰卤和 70 至 20 重量%的卤代乙烯化合物和小于 10%的杂质。

7. 根据权利要求 1 至 3 中的一项所述的方法,其特征在于所得混合物的部分氟化通过使所述混合物与液态氢氟酸反应而进行,选择氢氟酸摩尔数与卤代乙酰卤摩尔数之比为 1 至 10。

8. 根据权利要求 7 所述的方法,其特征在于所述氟化反应在如下温度下在反应物的自生压力下进行,选择所述温度为 80°C 至 150°C。

9. 根据权利要求 7 所述的方法,其特征在于,在反应结束时得到两相混合物,其中有机相包含 50 至 80 重量%的卤代乙酰氟以及 50 至 20 重量%的卤代乙烯化合物。

10. 根据权利要求 1 至 3 中的一项所述的方法,其特征在于进行蒸馏操作,使得可以将所述卤代乙酰氟与所述卤代乙烯化合物分离。

11. 根据权利要求 2 至 3 中的一项所述的方法,其特征在于所述卤代乙酰氟的氟化通过使其与氢氟酸在氟化催化剂的存在下反应而进行:氢氟酸的摩尔数与卤代乙酰氟的摩尔数之比为 1 至 20。

12. 根据权利要求 11 所述的方法,其特征在于所述氟化催化剂包括铬的氧化物、卤化物、卤氧化物或无机盐。

13. 根据权利要求 12 所述的方法,其特征在于所述氟化催化剂包括铬的氧化物、铬的氟化物或铬的氟氧化物或掺杂有金属元素的铬。

14. 根据权利要求 11 所述的方法,其特征在于通过热处理和 / 或氟化处理使所述催化剂活化。

15. 根据权利要求 11 所述的方法,其特征在于所述催化剂为氧化铬 (III)。

16. 根据权利要求 11 所述的方法,其特征在于所述反应温度为 250°C 至 400°C。

17. 根据权利要求 11 所述的方法,其特征在于所述卤代乙酰氟与氢氟酸的混合在混合区域进行,然后将所得混合物送至催化床。

18. 根据权利要求 11 所述的方法,其特征在于接触时间为 0.2 至 100 秒,所述接触时间定义为催化剂的表观体积与气流的流速之比。

19. 根据权利要求 11 所述的方法,其特征在于每重量催化剂和每小时所用底物的重量为 0.01h^{-1} 至 2h^{-1} 。

20. 根据权利要求 11 所述的方法,其特征在于在反应结束时,回收包含氟代乙酰氟、过

量氢氟酸和反应形成的氢卤酸的气相。

21. 根据权利要求 3 所述的方法,其特征在于随后通过将所述气流与水接触而进行将所述氟代乙酰氟水解以得到氟代羧酸的步骤。

22. 根据权利要求 20 所述的方法,其特征在于从所述包含氟代乙酰氟、氢氟酸和氢卤酸的气流中回收氟代乙酰氟,其通过将所述气流温度降低至 -40°C 至 10°C 以使其冷凝,然后蒸馏所述冷凝的物流而进行。

23. 根据权利要求 3 的制备氟代羧酸的方法,其中所述氟代羧酸是三氟乙酸,特征在于其包括如下步骤:

- 在如下条件下通过光氧化四氯乙烯制备三氯乙酰氯的步骤,所述条件使得四氯乙烯转化为三氯乙酰氯的转化率至多等于 80%,产生主要包括三氯乙酰氯和过量的四氯乙烯的反应混合物,

- 通过使所得混合物与氢氟酸反应将所述混合物部分氟化的步骤,使得可以得到三氯乙酰氟和过量四氯乙烯的混合物,

- 将三氯乙酰氟与过量四氯乙烯分离的步骤,

- 将所得三氯乙酰氟氟化以得到三氟乙酰氟的第二步骤,该步骤通过使三氯乙酰氟与氢氟酸在气相中在铬基催化剂存在下反应而进行,

- 将所得三氟乙酰氟水解的步骤。

24. 根据权利要求 23 所述的方法,其特征在于将所得氟代羧酸与碱反应。

制备卤代乙酰氟及其衍生物的方法

技术领域

[0001] 本发明的主题是制备卤代乙酰氟及其衍生物的方法。

[0002] 本发明涉及单卤代乙酰氟的制备以及多卤代乙酰氟的制备。

[0003] 本发明的目的还在于使用所述卤代乙酰氟作为制造氟代乙酰氟、相应的氟代羧酸及其衍生物的中间体。

[0004] 更具体地,本发明涉及制备在产生三氟乙酸的三氟乙酰氟制造中作为中间体的三氯乙酰氟。

背景技术

[0005] 制备三氟乙酸的常规路线是将三氟乙酰氟水解。

[0006] 在文献(GB 976 316)中描述的制备三氟乙酰氟的方法是通过使三氯乙酰氯与氢氟酸在催化剂存在下反应而进行三氯乙酰氯的氟化,所述催化剂包含铬,通常为氧化铬(III)。

[0007] 三氯乙酰氯是根据光氧化反应,即四氯乙烯(也被称为全氯乙烯)与氧气在光子存在下反应而获得的化合物。

[0008] 存在的问题是该反应是极慢的反应。四氯乙烯转化为三氯乙酰氯的完全转化需要非常长的反应时间。例如,为了得到几乎完全的转化率,需要多于约一百小时的反应时间。

[0009] 当希望达到高的转化率时,由于形成重质副产物而造成所述反应的选择性降低。

[0010] 此外,在四氯乙烯的光氧化反应结束时,得到主要包含三氯乙酰氯和过量四氯乙烯的混合物。事实上,从所述化合物的沸点看来将其分离是很困难的,沸点分别为四氯乙烯 121°C,三氯乙酰氯 118°C,沸点太接近以至于不能通过蒸馏将其分离。因此,在随后步骤中使用的产物是不纯的,因为它们由如上定义的混合物组成。

[0011] 为了克服这些缺点,申请人公司提供了一种方法,所述方法使得可以降低所述第一步骤的持续时间并获得不含其烯前体的反应中间体。

发明内容

[0012] 本发明的第一主题是制备卤代乙酰氟的方法。

[0013] 本发明的另一主题是制备氟代乙酰氟的方法,所述方法包括卤代乙酰氟作为中间体。

[0014] 本发明的另一主题是制备氟代羧酸的方法,所述方法包括氟代乙酰氟作为中间体。

[0015] 已经发现一种制备卤代乙酰氟的方法,其构成本发明的主题,特征在于所述方法包括如下步骤:

[0016] - 在如下条件下通过光氧化卤代乙烯化合物制备卤代乙酰卤的步骤,所述条件使得卤代乙烯化合物转化为卤代乙酰卤的转化率至多等于 80%,产生主要包括卤代乙酰卤和过量的卤代乙烯化合物的反应混合物,

[0017] - 通过使所得混合物与氢氟酸反应将所述混合物部分氟化的步骤,使得可以得到卤代乙酰氟和过量卤代乙烯化合物的混合物,

[0018] - 将所述卤代乙酰氟与所述过量卤代乙烯化合物分离的步骤。

[0019] 本发明的另一主题是从如上所得的卤代乙酰氟制备氟代乙酰氟的方法,特征在于所述方法包括如下步骤:

[0020] - 将所得卤代乙酰氟氟化以得到氟代乙酰氟的第二步骤,该步骤通过使所述卤代乙酰氟与氢氟酸在气相中在铬基催化剂存在下反应而进行。

[0021] 本发明的另一主题是从如上所得的氟代乙酰氟制备氟代羧酸的方法,特征在于所述方法还包括如下步骤:

[0022] - 将所得氟代乙酰氟水解产生氟代羧酸的步骤。

[0023] 在本发明的上下文中,术语“卤代乙烯化合物”被理解为是指其中一至四个氢原子被氯或溴原子代替的乙烯。其也可以被称为“氯化或溴化乙烯化合物”。

[0024] 术语“卤代乙酰”表示氯代乙酰和溴代乙酰,但更优选氯代乙酰。

[0025] 术语“卤”表示氯或溴,且术语“卤化物”表示氯化物或溴化物。

[0026] 更具体地,本发明的主题是制备氯代或溴代乙酰氟的方法,特征在于所述方法包括如下步骤:

[0027] - 在如下条件下通过光氧化氯化或溴化乙烯化合物制备氯代或溴代乙酰氯或者氯代或溴代乙酰溴的步骤,所述条件使得氯化或溴化乙烯化合物转化为氯代或溴代乙酰氯或者氯代或溴代乙酰溴的转化率至多等于 80%,产生主要包括氯代或溴代乙酰氯或者氯代或溴代乙酰溴和过量的氯化或溴化乙烯化合物的反应混合物,

[0028] - 通过使所得混合物与氢氟酸反应将所述混合物部分氟化的步骤,使得可以得到氯代或溴代乙酰氟和过量氯化或溴化乙烯化合物的混合物,

[0029] - 将所述氯代或溴代乙酰氟与所述过量氯化或溴化乙烯化合物分离的步骤。

[0030] 本发明还包括从如上所得的氯代或溴代乙酰氟制备氟代乙酰氟的方法,特征在于所述方法还包括如下步骤:

[0031] - 将所得氯代或溴代乙酰氟氟化以得到氟代乙酰氟的第二步骤,该步骤通过使所述氯代或溴代乙酰氟与氢氟酸在气相中在铬基催化剂存在下反应而进行。

[0032] 如上所述,本发明还包括从如上所得的氟代乙酰氟制备氟代羧酸的方法,特征在于所述方法还包括将所得氟代乙酰氟水解产生氟代羧酸的步骤。

[0033] 本发明的优选实施方式由制备三氟乙酸的方法组成,特征在于所述方法包括如下步骤:

[0034] - 在如下条件下通过光氧化四氯乙烯制备三氯乙酰氯的步骤,所述条件使得四氯乙烯转化为三氯乙酰氯的转化率至多等于 80%,产生主要包括三氯乙酰氯和过量的四氯乙烯的反应混合物,

[0035] - 通过使所得混合物与氢氟酸反应将所述混合物部分氟化的步骤,使得可以得到三氯乙酰氟和过量四氯乙烯的混合物,

[0036] - 将三氯乙酰氟与过量四氯乙烯分离的步骤,

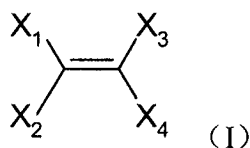
[0037] - 将所得三氯乙酰氟氟化以得到三氟乙酰氟的第二步骤,该步骤通过使三氯乙酰氟与氢氟酸在气相中在铬基催化剂存在下反应而进行,

[0038] - 将所得三氟乙酰氟水解的步骤。

[0039] 根据本发明方法的一个特征,通过光氧化卤代乙烯化合物制备卤代乙酰卤。

[0040] 在本发明方法中涉及到的卤代乙烯化合物更具体地对应于下式:

[0041]



[0042] 在该式中:

[0043] $-X_1$ 、 X_2 和 X_3 代表氢原子或氯或溴原子,

[0044] $-X_4$ 代表氯或溴原子。

[0045] 在式 (I) 中,优选 X_1 、 X_2 和 X_3 原子中的至少一个代表另一个氯或溴原子。

[0046] 作为对应于式 (I) 化合物的例子,可以更具体地提及偏二氯乙烯(1,1-二氯乙烯)、三氯乙烯和四氯乙烯。

[0047] 所述反应有利地在如下条件下进行,接近于所述反应介质的沸点,通常为 50 至 120°C,在光化辐射下且在氧气流下,反应持续时间可以是 2 至 100 小时。

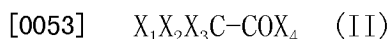
[0048] 优选引入过量的氧气,优选比例为 1 至 10 摩尔氧气每摩尔形成的卤代乙酰。可任选将过量的氧气回收并重复使用。

[0049] 所述反应有利地在无水条件下进行。

[0050] 根据本发明方法的一个特征,继续所述反应直至所述卤代乙烯化合物转化为卤代乙酰卤的转化率至多等于 80%,优选为 30 至 80%,和更优选仍为 60 至 75%。

[0051] 在反应结束时,得到基本包含所述卤代乙酰卤和过量的式 (I) 的卤代乙烯化合物的混合物。

[0052] 所述卤代乙酰卤对应于下式:



[0054] 在该式中:

[0055] $-X_1$ 、 X_2 、 X_3 和 X_4 具有如式 (I) 中给出的含义。

[0056] 所得混合物通常包含 20 至 70 重量%的卤代乙酰卤和 70 至 20 重量%的卤代乙烯化合物和小于 10%的杂质,所述杂质例如为由卤代乙烯化合物卤化所产生的饱和卤化化合物或卤代乙烯化合物的多卤化二聚物。

[0057] 根据本发明方法的第二步骤,通过使如上所得混合物与液态氢氟酸反应将所述混合物部分氟化而制备卤代乙酰氟,所述混合物主要包含卤代乙酰卤。

[0058] 虽然可以使用氟化催化剂,该部分氟化步骤的优选实施方式在于在不存在催化剂下进行所述反应。

[0059] 有利地选择表达为氢氟酸摩尔数与卤代乙酰卤摩尔数之比的氢氟酸的量为 1 至 10。所述比例优选为 1 至 5。

[0060] 所述氟化反应在如下温度下进行,选择所述温度优选为 80°C 至 150°C,和更优选为 100°C 至 120°C。

[0061] 在反应物的自生压力下进行所述反应,调整所述压力为 1 至 100 巴(绝对)且优选为 5 至 30 巴,以除去在反应过程中形成的氢卤酸(通常为氢氯酸)。

- [0062] 在惰性气体气氛下、优选在氮气气氛下进行所述反应。
- [0063] 在反应结束时,得到两相介质。
- [0064] 所述相中的一个由过量的氢氟酸组成,且另一相是有机相,其包含卤代乙酰氟和未反应的卤代乙烯化合物。
- [0065] 根据常规分离技术分离所述两个相,例如通过静置分离。
- [0066] 回收的上层相包含氢氟酸,可将其在氟化步骤中重复利用。
- [0067] 下层相为有机相。
- [0068] 所述有机相的组成会变化,但其优选包含 50 至 80 重量%的卤代乙酰氟以及 50 至 20 重量%的卤代乙烯化合物。
- [0069] 所述有机相的优选的组成为 60 至 70 重量%的卤代乙酰氟以及 40 至 30 重量%的卤代乙烯化合物。
- [0070] 在随后的步骤中,进行蒸馏操作,使得可以将卤代乙酰氟与卤代乙烯化合物分离。
- [0071] 将如上所述的包含待分离化合物的有机相引入蒸馏塔,在蒸馏塔中在蒸馏塔顶除去氢氟酸,然后在蒸馏塔顶除去具有在卤代乙酰氟和卤代乙烯化合物之间的较低沸点的化合物,并在蒸馏塔底回收具有较高沸点的化合物。
- [0072] 在如下条件下在再沸器中进行蒸馏,所述条件为:温度通常比在蒸馏塔顶被除去的化合物的沸点高 20°C 至 50°C,压力为 400 毫巴至 10 巴,优选接近于 1 巴。
- [0073] 在常规的蒸馏设备中进行蒸馏。
- [0074] 本领域技术人员完全能够根据待分离化合物选择所使用的手段。
- [0075] 简单地重申如下内容。蒸馏塔的尺寸(特别是直径)取决于流通物流和取决于内部压力。因此主要根据待处理混合物的流速设置其尺寸。特别是通过起始化合物的纯度以及产物的纯度确定内部参数,即理论级数,所述产物必须在蒸馏塔顶获得。
- [0076] 如本领域普通技术人员所熟知的,具体说明为可以无区别地用塔板装填所述塔或者可以堆叠填充物装填所述塔。
- [0077] 确定塔板数后,本领域技术人员对所述塔的操作参数进行调整。
- [0078] 因此,蒸馏塔可以有利地但不限于是具有如下规格的塔:
- [0079] - 理论级数:1 至 10,优选为 1 至 5,
- [0080] - 回流速率 R 为 1 至 50,优选为 10 至 20。
- [0081] 取决于情况,可能在塔底回收包含卤代乙酰氟或卤代乙烯化合物的蒸馏残渣,和在塔顶回收由氢氟酸组成的气相,然后是卤代乙酰氟或卤代乙烯化合物。
- [0082] 通过在例如 -20°C 至 10°C、优选 -10°C 至 0°C 的温度冷却,将所述气相冷却并转化为液态形式。
- [0083] 通过使其穿过冷凝器而进行该操作,所述冷凝器为常规装置,例如管状交换器,在其中装有温度保持在所选择冷却温度附近的水或流体。
- [0084] 因此,在蒸馏塔底获得卤代乙烯化合物或卤代乙酰氟。
- [0085] 将卤代乙烯化合物回收,和随后处理所得卤代乙酰氟。
- [0086] 在分离三氯乙酰氟与四氯乙烯的情况中,在蒸馏塔顶回收氢氟酸然后回收三氯乙酰氟,在蒸馏塔底回收四氯乙烯,且可以将其在所述方法的第一步骤重复利用。
- [0087] 根据本发明方法的一个特征,通过使所述卤代乙酰氟与氢氟酸在气相中在铬基催

化剂存在下反应而制备氟代乙酰氟。

[0088] 铬基氟化催化剂包括在本发明方法中。

[0089] 所使用的催化剂优选包括铬的氧化物、卤化物、卤氧化物或无机盐,其任选掺杂有金属元素,所述金属元素例如为镍、钴、镁和锌。

[0090] 优选铬的氧化物、铬的氟化物或铬的氟氧化物或其它掺杂有金属元素的铬,所述金属元素例如为镍和镁。

[0091] 通过热处理和 / 或氟化处理使所述催化剂活化。特别地,可以在氟化中进行所述活化。有利地选择所述温度为 100°C 至 400°C,优选为 200°C 至 300°C。

[0092] 特别是使用不同氧化态的氧化物形式和 / 或氢氧化物形式的铬,其为粉末或凝胶形式。

[0093] 可以使用活化的氧化铬(III),其例如通过使用碱金属氢氧化物沉淀水溶性铬(III)盐制备,所述碱金属氢氧化物优选为氢氧化钠或氢氧化钾或氢氧化铵,所述铬(III)盐例如为氯化物、硝酸盐、乙酸盐或硫酸盐。将所述沉淀在约 110°C 下干燥,并在低于 700°C、优选 400 至 600°C 的温度下煅烧。

[0094] 可以通过在氮气气氛中在 350°C 下煅烧无机铬盐,例如铬酸铵或硝酸铬,或通过煅烧有机铬盐,例如草酸铬或甲酸铬获得无水氧化铬。

[0095] 尤其请求保护 Cr-Ni 类型的催化剂,铬的化合价为 2 至 3,和镍的化合价为 0 至 2,以原子%表示的镍的量为 0.1 至 10%。

[0096] 制备该催化剂的方法由如下步骤组成,将一种或多种有机铬盐(例如草酸盐)和一种或多种镍盐(例如草酸盐)单独或作为混合物热分解,使所述混合物成型,然后将所述成型催化剂氟化。

[0097] 所述热分解通常在 370°C 至 400°C 下,在惰性气体气氛下进行,所述惰性气体例如为氮气。

[0098] 可以在非氧化条件下,例如通过挤出,进行所得催化剂的成型,然后将所述成型的产物在惰性气氛下在约 120°C -130°C 下干燥,然后在 370°C -400°C 下煅烧。

[0099] 在氢氟酸下,将所述催化剂加热至 100°C 至 500°C,保持 1 至 12 小时。

[0100] 也可以使用 Cr-Mg 类型的催化剂。

[0101] 可以特别是通过如下方法获得所述催化剂:将溶液中的铬盐(例如硝酸盐)与氧化镁或氢氧化镁混合,例如在 100°C 进行 12 至 24 小时的延长的干燥,然后例如在 200°C 使用氢氟酸进行活化。

[0102] 可以将活性相以细碎的形式或其它形状引入或将其沉积到载体上。

[0103] 作为载体的例子可以提及二氧化硅、氧化铝、氧化锆或二氧化钛。优选地,将铬以 0.5 重量%至 5 重量%催化剂的比例沉积在载体上。

[0104] 在本发明方法中能够以不同的形式提供所述催化剂:粉末,成型的产物,例如颗粒(例如挤出物或珠状物)或丸剂,其通过挤出、模制、压制或任意其它类型的已知方法获得。实际上,在工业水平上,考虑到效率和考虑到方便使用,颗粒或珠状物形式是最有利的。

[0105] 根据本发明的方法,通过使卤代乙酰氟与氢氟酸在气相中在氟化催化剂存在下反应而进行所述氟化反应。

[0106] 氢氟酸与卤代乙酰氟的比例可以变化很大。通常,氢氟酸是过量的。因此,氢氟酸

摩尔数与卤代乙酰氟摩尔数之比通常为 1 至 20。有利地选择所述比例为 6 至 8。

[0107] 在高温下,通常在高于 200°C 下进行本发明的方法。推荐在 250°C 至 400°C、优选在 250°C 至 300°C 的温度下操作。

[0108] 为了简单,在大气压下进行本发明的方法。然而,也可以在较高或较低的压力下操作。

[0109] 从实用的观点出发,可以分批或连续进行所述方法。

[0110] 起点是以任何方式混合卤代乙酰氟和氢氟酸。

[0111] 因此,可以在混合区域中混合所述反应物,然后将所得混合物送至催化床。

[0112] 当分批进行所述方法时,表示为每卤代乙酰氟重量的催化剂重量的所使用的氟化催化剂量能够例如为 0.5 至 20%,优选为 0.5 至 5%。

[0113] 本发明的其它可选形式包括在包含位于固定床处的固体催化剂的管状反应器中连续地进行所述反应。

[0114] 可以将卤代乙酰氟和氢氟酸单独地或作为混合物引入反应器中。如前所述,可以在混合区域中将其混合,然后将所得混合物送至催化床。

[0115] 使反应混合物穿过催化床,优选从底部向上。

[0116] 接触时间可以变化较大,且通常为 0.2 至 100 秒,所述接触时间定义为催化剂的表观体积与气流的流速之比。优选选择所述接触时间为 5 至 50 秒,

[0117] 每重量催化剂和每小时所用底物的重量通常为 0.01h^{-1} 至 2h^{-1} ,优选为 0.05h^{-1} 至 0.5h^{-1} 。

[0118] 在反应结束时,回收包含氟代乙酰氟、过量氢氟酸和反应形成的氢卤酸(优选氢氯酸)的气相。

[0119] 根据本发明的可选形式,可以从所述包含氟代乙酰氟、氢氟酸和氢卤酸的气流中回收氟代乙酰氟,其通过将所述气流温度降低至 -40°C 至 10°C 、优选 -20°C 至 0°C 以使其冷凝,然后蒸馏所述冷凝的物流而进行。

[0120] 根据本发明的方法,随后进行将氟代乙酰氟水解以得到氟代羧酸的步骤。

[0121] 为此目的,将所述气流与水接触。所用的水的量至少等于化学计算量。

[0122] 通常,通过如下方式进行所述操作,将所述气流送至水解塔,将水逆流于所述气流送入,所述气流在塔中从底部向上升起。

[0123] 也可以进行酸水解,例如通过使用强的无机酸的溶液,例如 30 重量%的氢氯酸。

[0124] 因此,在塔底回收氟代羧酸,并在塔顶回收气态氢氯酸。

[0125] 可以容易地从所述酸制造氟代羧酸的盐,特别是通过将其与碱反应,所述碱优选为氢氧化钠或氢氧化钾。

[0126] 有利地在能够承受氢氟酸带来的腐蚀的设备中进行本发明的方法。为此目的,对于与反应介质接触的部分,选择耐腐蚀的材料,例如以 Hastelloy® 品牌销售的基于钼、铬、钴、铁、铜、镁、钛、锆、铝、碳和钨的合金,或加入铜和 / 或钼以 Inconel® 名称销售的镍、铬、铁或镁合金,更具体地为合金 Hastelloy C 276 或 Inconel 600、625 或 718。

[0127] 也可以选择不锈钢,例如奥氏体钢 [Robert H. Perry 等人, Perry's Chemical Engineers' Handbook, 第六版 (1984), 23-44 页], 更具体地为不锈钢 304、304L、316 或 316L。使用镍含量至多为 22 重量%、优选为 6 至 20 重量%和更优选为 8 至 14 重量%的钢。

- [0128] 钢 304 和 304L 的镍含量为 8 至 12%，钢 316 和 316L 的镍含量为 10 至 14%。
- [0129] 可以连续地或分批进行本发明方法的所有多个步骤。
- [0130] 本发明方法是特别有利的，因为其表现出多个优势。
- [0131] 所述方法的第一步骤，其需要限制卤代乙烯化合物的转化率，使得其可以在反应持续时间和反应选择性方面是有利的。
- [0132] 此外，由于较短的反应时间，避免了卤代乙烯化合物的氟化。具体地，例如，四氯乙烯被氟化，形成含氯氟烃 CFC 化合物，其被认为是温室气体。
- [0133] 本发明方法使得可能在第一氟化步骤结束时，将所得卤代乙酰氟与过量的卤代乙烯化合物分离，使得可能在继续的方法中加入更纯的产物。
- [0134] 此外，第二氟化步骤需要较少的氢氟酸。

具体实施方式

- [0135] 如下实施例说明而非限制本发明。
- [0136] 缩写具有如下含义：
- [0137] -TCAC：三氯乙酰氯
- [0138] -TCAF：三氯乙酰氟
- [0139] -TFAF：三氟乙酰氟
- [0140] -TFA：三氟乙酸
- [0141] -PER：全氯乙烯（或四氯乙烯）。
- [0142] 在实施例中，定义了所得的转化率和产率。
- [0143] 转化率 (DC) 对应于转化的底物 TCAC 的摩尔数与加入的底物 TCAC 的摩尔数之比。
- [0144] 产率 (CY) 对应于形成的产物 TCAF 的摩尔数与转化的底物 TCAC 的摩尔数之比。
- [0145] 实施例 1
- [0146] 将 500g PER 加入带有冷凝器（-10℃）和水银蒸汽灯的 2L 带护套的 Pyrex 反应器中，使其在包含纯氧（4l/h）和氮（0.5l/h）混合物的气流下在辐射下（210-260nm）回流（110℃）。
- [0147] 在反应 4h 之后对于反应介质的气相色谱分析（气体分析检测）显示存在 74% 的 TCAC 和 26% 的 PER（重量%）。
- [0148] 将 210.6g (0.86 摩尔) TCAC/PER (74/26w/w) 混合物和 40g (2 摩尔) 无水氢氟酸加入冷却至 0℃ 的 0.3 升 Hastelloy® C276 高压釜中。
- [0149] 然后将反应器加热至 120℃（在约 1h 内升高温度），然后将其在自生压力下（压力约为 60 巴）保持在 120℃ 下 5h。
- [0150] 然后将反应器冷却至 0℃（余压约为 15 巴），且然后将反应介质缓慢抽入冷却至 -30℃ 的聚氟乙烯烧瓶中。
- [0151] 然后将所述两相反应介质在搅拌下在 20℃ 下脱气，以除去存在的 HCl 和 HF。
- [0152] 脱气之后，通过定量气相色谱分析均质的反应介质，给出如下结果：
- [0153] -DC_{TCAC} : 89%
- [0154] -CY_{TCAF} : 92%。
- [0155] 所得的最终粗反应介质由两个相组成，其组成如下：

- [0156] - 上层相：
- [0157] .HF = 94 摩尔%
- [0158] .TCAF = 1.5 重量%
- [0159] .PER = 0.07 重量% (即初始 PER 的 0.25%)
- [0160] .TCAC = HCl = 0%
- [0161] - 下层相：
- [0162] .HF = 1 重量%
- [0163] .TCAF = 98.5 摩尔%
- [0164] .PER = 初始 PER 的 93%
- [0165] .TCAC = 初始 TCAC 的 7%
- [0166] .HCl = 1.1 重量%。
- [0167] 在静置分离后,将水相和有机相分离。
- [0168] 从下层的有机相中通过常压蒸馏回收 TCAF。
- [0169] 在蒸馏塔顶回收氢卤酸的混合物,然后回收 TCAF,其在 69°C 下蒸馏出。
- [0170] PER 与未反应的 TCAC 一起出现在蒸馏塔底。
- [0171] 所述 TCAF 为氟化的。
- [0172] 分别以 20g/h 和 20 至 50g/h 的流速将预蒸馏的三氯乙酰氟 (TCAF) 和无水 HF 引入 Hastelloy C276 反应器中,所述反应器由长度为 60cm 且外径为 2.5cm 的管组成,所述管填充有预先干燥至恒重并氟化 (在 250°C 下 24 小时) 的基于氧化铬的催化剂 (~ 150g)。
- [0173] 将温度设于 250-300°C。
- [0174] 在这些条件下,停留时间 t_r 为 10 至 20 秒。
- [0175] 以 90 重量%的产率得到三氟乙酰氟。
- [0176] 使用 HCl 酸化的水将三氟乙酰氟水解以得到三氟乙酸。
- [0177] 所述水解反应的产率高于 90 重量%。
- [0178] 实施例 2 至 4
- [0179] 在相同的通用条件下 (温度 = 120°C) 进行涉及将 TCAC 氟化以得到 TCAF 的如下实施例;在下表 (I) 中仅提及变化的参数。
- [0180] 在实施例 3 和 4 中,在自生压力下进行反应,在实施例 4 中,控制压力为 22 巴。
- [0181] 所得结果记录于下表中：
- [0182] 表 (I)
- [0183]

实施例	TCAC/PER (g)	HF/TCAC 当量	t (h)	在 120°C 下的最终压力 (巴)	DC _{TCAC} %	DC _{PER} %	CY _{TCAF} %
2	211	2.3	6	35	86	8.5	87
3	244	1.3	6	63	81	7	94
4	217	2.3	5	控制在 22 巴下	80	15	90