



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105859677 B

(45)授权公告日 2018.05.18

(21)申请号 201610247726.4

C10G 73/38(2006.01)

(22)申请日 2016.04.20

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105859677 A

CN 1824737 A, 2006.08.30,

CN 103642525 A, 2014.03.19,

CN 103772344 A, 2014.05.07,

(43)申请公布日 2016.08.17

CN 105154136 A, 2015.12.16,

CN 1810764 A, 2006.08.02,

(73)专利权人 唐山汉伯化工有限公司

地址 063305 河北省唐山市南堡开发区荣
华支道13号

审查员 秦雪

(72)发明人 张建生 王益民 张金宗 阎青山

郭连武

(74)专利代理机构 北京轻创知识产权代理有限

公司 11212

代理人 王伟强

(51)Int. Cl.

C07D 317/42(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种一氯代碳酸乙烯酯的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种一氯代碳酸乙烯酯的制备方法,包括:在塔式反应器内,沿塔高方向,每隔1米为一个填料层,安装一个支架,每个支架底部安装一个第一汞浸液灯,在每层填料的上方,分别安装一个液体均布器和一个第二汞浸液灯;将碳酸乙烯酯预热至60℃,再加入引发剂和催化剂,加热至60℃,得含有引发剂和催化剂的碳酸乙烯酯液体;从塔底通入氮气,置换塔内空气,氮气尾气放空;氯气干燥脱水后,加热至65℃,在塔底部和塔中部分别通入氯气,从塔顶加入含有引发剂和催化剂的碳酸乙烯酯液体,气液逆流接触反应,收集塔底液体一氯代碳酸乙烯酯,塔顶尾气经处理后得到盐酸和氯化石蜡。

1. 一种一氯代碳酸乙烯酯的制备方法,其特征在于,包括:

1) 在塔式反应器内,沿塔高方向,每隔1米为一个填料层,安装一个支架,用于支撑填料,每个支架底部安装一个第一汞浸液灯,在每层填料的上方,分别安装一个液体均布器和一个第二汞浸液灯,液体均布器固定于支架上,用于液体分散,第二汞浸液灯固定于液体均布器上,第一汞浸液灯和第二汞浸液灯均用于光照射填料,填料装填总高度为5-20米;

2) 将碳酸乙烯酯预热至60℃,使碳酸乙烯酯由固体变为液体,再加入引发剂和催化剂,搅拌均匀,加热至60℃,得含有引发剂和催化剂的碳酸乙烯酯液体,其中,引发剂、催化剂和碳酸乙烯酯的质量比为(0.2-1):(0.5-5):(94-99);

3) 从塔底通入氮气,置换塔内空气,通入氮气不小于30分钟,氮气尾气放空;

4) 氯气经干燥脱水后,加热至65℃,在塔底部和塔中部分别通入氯气,从塔底通入氯气的体积:从塔中部通入氯气的体积=1:1-1:3,从塔顶加入2)得到的含有引发剂和催化剂的碳酸乙烯酯液体,气液逆流接触反应,保持塔内温度为60-70℃,收集塔底液体一氯代碳酸乙烯酯,塔顶尾气进入氯化氢吸收塔,用纯水吸收得盐酸,从氯化氢吸收塔塔顶排出的尾气中含有未反应的氯气,进入液体石蜡反应釜,氯气被石蜡吸收,得氯化石蜡,

其中,从塔底部和塔中部通入氯气的总摩尔与碳酸乙烯酯的摩尔比为1.05:1、1.06:1或1.03:1。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,在1)中,所述塔式反应器为填料塔反应器,材质为不锈钢或玻璃。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,在1)中,所述填料为透光的球形玻璃、透光的不规则形玻璃、透明的塑料网、透明的塑料片、透光的聚酯材料中的一种或几种的混合物。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,在1)中,所述第一汞浸液灯和第二汞浸液灯均为防爆型,功率为50-1000W。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,在2)中,所述引发剂为过氧化物、含氮有机化合物中的一种或任意几种的混合物。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述引发剂为过氧化苯甲酰、过氧化甲乙酮、过硫酸钾、过硫酸铵、偶氮二异丁氰中的一种或任意几种的混合物。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,在2)中,所述催化剂为三卤化铁、三氯化铝中的一种或任意几种的混合物。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述三卤化铁为三氯化铁、三溴化铁中的一种或两种的混合物。

一种一氯代碳酸乙烯酯的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种一氯代碳酸乙烯酯的制备方法,属于化学制备方法领域。

背景技术

[0002] 一氯代碳酸乙烯酯作为制作锂离子电池电解液的重要原料越来越受到人们的重视,其生产方法包括氯化试剂取代法、直接氯气取代法、溶剂氯气取代法、光气法等。在这些生产方法中,基本是釜式反应器,氯气以鼓泡的形式通过碳酸乙烯酯液体层,真正的气液接触有效面积只是气泡的表面,大量气泡内的氯气不能和碳酸乙烯酯反应,所以生产时必须氯气过量,过量程度超过300%,造成了大量氯气的浪费,给环境造成了污染。同时,由于氯气过量过多加速了副产物二氯代、三氯代碳酸乙烯酯的生成,使得氯代碳酸乙烯酯的收率降低,分离费用增加。

发明内容

[0003] 本发明为解决一氯代碳酸乙烯酯收率低、副产物多的难题,提供一种一氯代碳酸乙烯酯的制备方法。

[0004] 本发明解决上述技术问题的技术方案如下:一种一氯代碳酸乙烯酯的制备方法,包括:

[0005] 1) 在塔式反应器内,沿塔高方向,每隔1米为一个填料层,安装一个支架,用于支撑填料,每个支架底部安装一个第一汞浸液灯,在每层填料的上方,分别安装一个液体均布器和一个第二汞浸液灯,液体均布器固定于支架上,用于液体分散,第二汞浸液灯固定于液体均布器上,第一汞浸液灯和第二汞浸液灯均用于光照射填料,填料装填总高度为5-20米;

[0006] 2) 将碳酸乙烯酯预热至60℃,使碳酸乙烯酯由固体变为液体,再加入引发剂和催化剂,搅拌均匀,加热至60℃,得含有引发剂和催化剂的碳酸乙烯酯液体,其中,引发剂、催化剂和碳酸乙烯酯的质量比为(0.2-1):(0.5-5):(94-99);

[0007] 3) 从塔底通入氮气,置换塔内空气,通入氮气不小于30分钟,氮气尾气放空;

[0008] 4) 氯气经干燥脱水后,加热至65℃,在塔底部和塔中部分别通入氯气,从塔底通入氯气的体积:从塔中部通入氯气的体积=1:1-1:3,从塔顶加入2)得到的含有引发剂和催化剂的碳酸乙烯酯液体,气液逆流接触反应,保持塔内温度为60-70℃,收集塔底液体一氯代碳酸乙烯酯,塔顶尾气进入氯化氢吸收塔,用纯水吸收得盐酸,从氯化氢吸收塔塔顶排出的尾气中含有未反应的氯气,进入液体石蜡反应釜,氯气被石蜡吸收,得氯化石蜡。

[0009] 在上述技术方案的基础上,本发明还可以做如下改进。

[0010] 进一步,在1)中,所述塔式反应器为填料塔反应器,材质为不锈钢或玻璃。

[0011] 进一步,在1)中,所述填料为透光的球形玻璃、透光的不规则形玻璃、透明的塑料网、透明的塑料片、透光的聚酯材料中的一种或几种的混合物。

[0012] 采用此步骤的有益效果是填料可以用聚酯材料做成规整填料,进一步提高填料的比表面积,降低流动阻力,可有效降低塔式反应器高度。

[0013] 进一步,在1)中,所述第一汞浸液灯和第二汞浸液灯均为防爆型,功率为50-1000W。

[0014] 进一步,在2)中,所述引发剂为过氧化物、含氮有机化合物中的一种或任意几种的混合物。优选为过氧化苯甲酰、过氧化甲乙酮、过硫酸钾、过硫酸铵、偶氮二异丁氰中的一种或任意几种的混合物。

[0015] 进一步,在2)中,所述催化剂为三卤化铁、三氯化铝中的一种或任意几种的混合物。所述三卤化铁为三氯化铁、三溴化铁中的一种或两种的混合物。

[0016] 进一步,在4)中,所述从塔底部和塔中部通入氯气的总摩尔与碳酸乙烯酯的摩尔比为(1.0-1.1):1。

[0017] 上述没有特殊指明的塔顶、塔底、塔内、塔底部和塔中部均为塔式反应器的塔顶、塔底、塔内、塔底部和塔中部。

[0018] 本发明的有益效果是:

[0019] 1、本发明制备的一氯代碳酸乙烯酯的设备为塔式反应器,能够连续不间断生产。

[0020] 2、本发明气液反应在填料表面进行,为膜状反应,接触面积大,反应速率高。

[0021] 3、本发明制备方法限定了氯气与碳酸乙烯酯的摩尔比为(1.0-1.1):1,有效抑制了二氯代物及三氯代物的生成,避免了过量的氯气释放问题。

附图说明

[0022] 图1为本发明实施例1制备的一氯代碳酸乙烯酯的核磁谱图;

[0023] 图2为本发明实施例1制备的一氯代碳酸乙烯酯的红外光谱图;

[0024] 图3为本发明一氯代碳酸乙烯酯的制备工艺流程图。

具体实施方式

[0025] 以下对本发明的原理和特征进行描述,所举实例只用于解释本发明,并非用于限定本发明的范围。

[0026] 实施例1

[0027] 1)在材质为不锈钢的填料塔反应器内,沿塔高方向,每隔1米为一个填料层,安装一个支架,用于支撑填料,填料为透光的不规则形玻璃,每个支架底部安装一个第一汞浸液灯,在每层填料的上方,分别安装一个液体均布器和一个第二汞浸液灯,液体均布器固定于支架上,用于液体分散,第二汞浸液灯固定于液体均布器上,第一汞浸液灯和第二汞浸液灯均用于光照射填料,填料装填总高度为10米,所述第一汞浸液灯和第二汞浸液灯均为防爆型,功率为500W;

[0028] 2)将1000kg碳酸乙烯酯预热至60℃,使碳酸乙烯酯由固体变为液体,再加入1kg过氧化苯甲酰和5kg三氯化铁,搅拌均匀,加热至60℃,得含有过氧化苯甲酰和三氯化铁的碳酸乙烯酯液体;

[0029] 3)从塔底通入氮气30分钟,置换塔内空气,氮气尾气放空;

[0030] 4)氯气经干燥脱水后,加热至65℃,在塔底部和塔中部分别通入氯气,从塔底通入氯气的体积:从塔中部通入氯气的体积=1:2,从塔顶通过蠕动泵加入2)得到的含有过氧化苯甲酰和三氯化铁的碳酸乙烯酯液体,控制氯气与碳酸乙烯酯的摩尔比为1.05:1,气液逆

流接触反应,保持塔内温度为60-70℃,收集塔底液体一氯代碳酸乙烯酯,经测定一氯代碳酸乙烯酯收率为93.1%,纯度为99.8%,表征如图1、图2所示。核磁谱图表征数据:¹HNMR (400MZ,CDCl₃):δ(ppm):4.672(q,1H),4.908(q,1H),6.568(ddd,1H),为一氯代碳酸乙烯酯的结构。

[0031] 红外光谱表征数据:1819cm⁻¹:为C=O特征吸收峰;3090cm⁻¹:为C-H特征吸收峰;1144cm⁻¹和1079cm⁻¹:为C-O-C对称和不对称特征吸收峰;687cm⁻¹:为C-Cl特征吸收峰。证实样品含有碳酸酯基、碳-氯键,羰基、与一氯代碳酸乙烯酯的结构相符。

[0032] 塔顶尾气进入氯化氢吸收塔,用纯水吸收,得盐酸,盐酸中氯化氢含量为33.2%。从氯化氢吸收塔塔顶排出的尾气中含有少量未反应的氯气,由氯化氢吸收塔塔顶部引出,进入液体石蜡反应釜,氯气被石蜡吸收,得氯化石蜡,氯化石蜡含量为28%。

[0033] 实施例2

[0034] 1)在材质为不锈钢的填料塔反应器内,沿塔高方向,每隔1米为一个填料层,安装一个支架,用于支撑填料,填料为塑料片,每个支架底部安装一个第一汞浸液灯,在每层填料的上方,分别安装一个液体均布器和一个第二汞浸液灯,液体均布器固定于支架上,用于液体分散,第二汞浸液灯固定于液体均布器上,第一汞浸液灯和第二汞浸液灯均用于光照射填料,填料装填总高度为8米,所述第一汞浸液灯和第二汞浸液灯均为防爆型,功率为200W;

[0035] 2)将1000kg碳酸乙烯酯预热至60℃,使碳酸乙烯酯由固体变为液体,再加入1kg偶氮二异丁氰和5kg三氯化铝,搅拌均匀,加热至60℃,得含有偶氮二异丁氰和三氯化铝的碳酸乙烯酯液体;

[0036] 3)从塔底通入氮气30分钟,置换塔内空气,氮气尾气放空;

[0037] 4)氯气经干燥脱水后,加热至65℃,在塔底部和塔中部分别通入氯气,从塔底通入氯气的体积:从塔中部通入氯气的体积=1:2,从塔顶通过蠕动泵加入2)得到的含有偶氮二异丁氰和三氯化铝的碳酸乙烯酯液体,控制氯气与碳酸乙烯酯的摩尔比为1.06:1,气液逆流接触反应,保持塔内温度为60-70℃,收集塔底液体一氯代碳酸乙烯酯,经测定一氯代碳酸乙烯酯收率为93%,纯度为99.7%。

[0038] 塔顶尾气进入氯化氢吸收塔,用纯水吸收,得盐酸,盐酸中氯化氢含量为33.4%。从氯化氢吸收塔塔顶排出的尾气中含有少量未反应的氯气,由氯化氢吸收塔塔顶部引出,进入液体石蜡反应釜,氯气被石蜡吸收,得氯化石蜡,氯化石蜡含量为28.2%。

[0039] 实施例3

[0040] 1)在材质为不锈钢的填料塔反应器内,沿塔高方向,每隔1米为一个填料层,安装一个支架,用于支撑填料,填料为透光的聚酯材料,每个支架底部安装一个第一汞浸液灯,在每层填料的上方,分别安装一个液体均布器和一个第二汞浸液灯,液体均布器固定于支架上,用于液体分散,第二汞浸液灯固定于液体均布器上,第一汞浸液灯和第二汞浸液灯均用于光照射填料,填料装填总高度为12米,所述第一汞浸液灯和第二汞浸液灯均为防爆型,功率为800W;

[0041] 2)将1000kg碳酸乙烯酯预热至60℃,使碳酸乙烯酯由固体变为液体,再加入1kg过氧化甲乙酮和5kg三氯化铁,搅拌均匀,加热至60℃,得含有过氧化甲乙酮和三氯化铁的碳酸乙烯酯液体;

[0042] 3) 从塔底通入氮气30分钟,置换塔内空气,氮气尾气放空;

[0043] 4) 氯气经干燥脱水后,加热至65℃,在塔底部和塔中部分别通入氯气,从塔底通入氯气的体积:从塔中部通入氯气的体积=1:2,从塔顶通过蠕动泵加入2)得到的含有过氧化甲乙酮和三氯化铁的碳酸乙烯酯液体,控制氯气与碳酸乙烯酯的摩尔比在1.03:1,气液逆流接触反应,保持塔内温度为60-70℃,收集塔底液体一氯代碳酸乙烯酯,经测定一氯代碳酸乙烯酯收率为93.2%,纯度为99.9%。

[0044] 塔顶尾气进入氯化氢吸收塔,用纯水吸收得盐酸,盐酸中氯化氢含量为33.1%。从氯化氢吸收塔塔顶排出的尾气中含有少量未反应的氯气,由氯化氢吸收塔塔顶部引出,进入液体石蜡反应釜,氯气被石蜡吸收,得氯化石蜡,氯化石蜡含量28.1%。

[0045] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

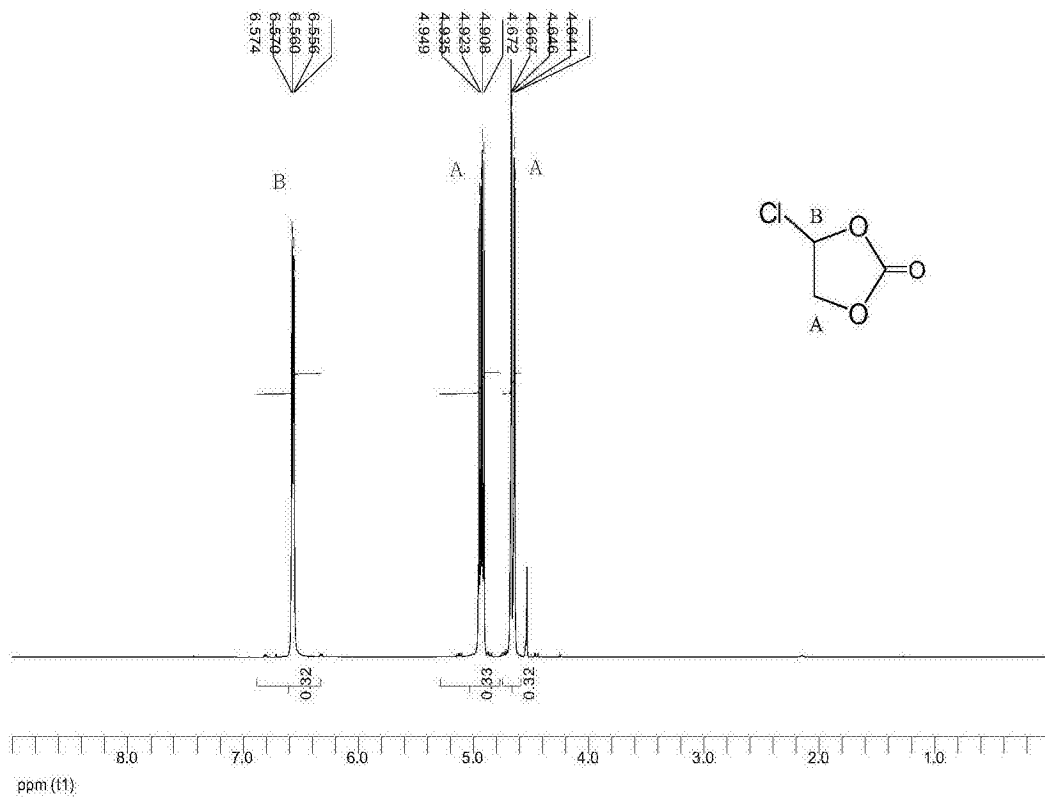


图1

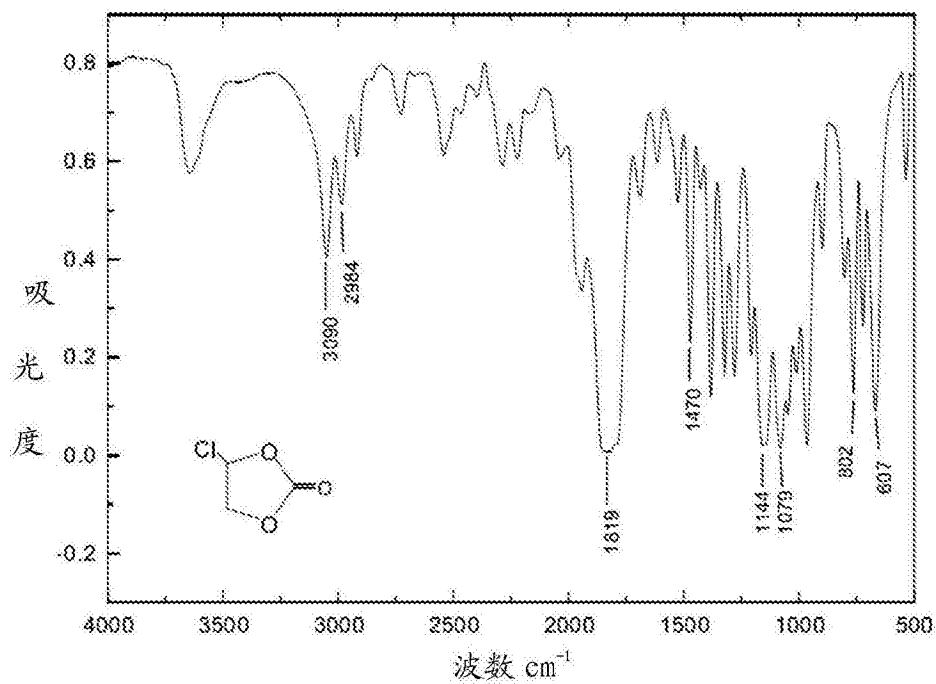


图2

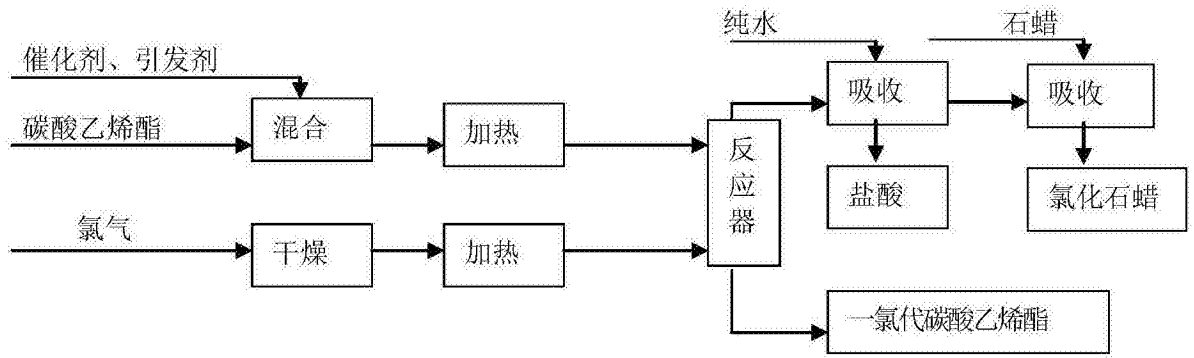


图3