

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102351681 A

(43) 申请公布日 2012. 02. 15

(21) 申请号 201110233962. 8

C01B 17/46(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 08. 16

(71) 申请人 浙江大学

地址 310027 浙江省杭州市西湖区浙大路
38 号

申请人 临海市利民化工有限公司

(72) 发明人 尹红 袁慎峰 陈志荣 刘志政
何甫长 蒋尚满

(74) 专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公
司 33200

代理人 张法高

(51) Int. Cl.

C07C 53/48(2006. 01)

C07C 51/58(2006. 01)

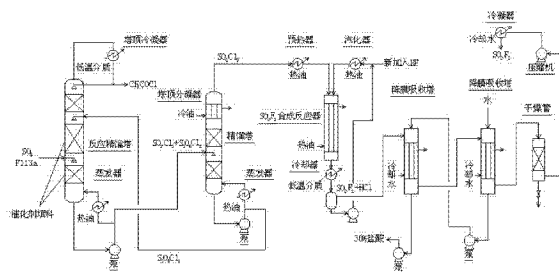
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种连续合成三氟乙酰氯和硫酰氟的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种连续合成三氟乙酰氯和硫酰氟的方法,其过程是:将三氧化硫和三氟三氯乙烷(F113a)按摩尔比 1:1 在塔中下部连续通入装有催化剂和填料反应精馏塔,控制塔釜温度为 120 ~ 130℃、塔顶回流比为 2.5 ~ 3,塔釜液进入硫酰氯分离塔进行精馏分离,该塔塔釜温度为 145 ~ 150℃、回流比为 0.5 ~ 1.0,分离塔釜中的焦硫酰氯返回至反应精馏塔中上部,塔顶馏出的硫酰氯经加热至 150℃后与预热好的回收与新加入氟化氢气体一起进入内装钼 / 炭催化剂的反应器,控制反应温度为 150 ~ 160℃,反应产物经冷阱分离出未反应的氟化氢返回至反应器套用,然后经降膜吸收分离氯化氢、干燥、压缩、冷凝得到硫酰氟。本发明的优点是:原料价廉易得,副产物硫酰氯可直接用于硫酰氟合成。



1. 一种连续合成三氟乙酰氯和硫酰氟的方法,其特征在于它的步骤如下:

1) 将摩尔比 1:1 的三氧化硫和三氟三氯乙烷连续通入装有催化剂和填料的反应精馏塔中下部,控制塔釜温度为 120 ~ 130°C、回流比为 2.5 ~ 3,从塔顶采出三氟乙酰氯;

2) 将反应精馏塔釜中的硫酰氯和焦硫酰氯送至硫酰氯分离塔进行精馏分离,控制该塔塔釜温度为 145 ~ 150°C、回流比为 0.5 ~ 1.0,分离塔塔釜中的焦硫酰氯送回至反应精馏塔中上部;

3) 将硫酰氯分离塔顶馏出的硫酰氯经加热至 150°C 后与预热好的回收氟化氢和新加入氟化氢气体从顶部进入内装钼 / 炭催化剂的反应器,控制反应温度为 150 ~ 160°C,流出反应器的反应产物进入 -40°C 的冷阱分离出未反应的氟化氢,经泵循环至反应器顶部套用,冷凝后的反应产物进入两个降膜吸收塔用水吸收分离出氯化氢成为 30% 盐酸,含水的硫酰氟气体再经干燥管干燥、压缩、冷凝得到硫酰氟产品。

2. 如权利要求 1 所述的一种连续合成三氟乙酰氯和硫酰氟的方法,其特征在于所述反应精馏塔中装填的催化剂是指已经交换了汞盐和亚汞盐的氟磺酸树脂。

3. 如权利要求 1 所述的一种连续合成三氟乙酰氯和硫酰氟的方法,其特征在于所述新加入氟化氢与三氟三氯乙烷的摩尔比为 2:1。

一种连续合成三氟乙酰氯和硫酰氟的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种连续合成三氟乙酰氯和硫酰氟的方法。

背景技术

[0002] 三氟乙酰氯(CF_3COCl)含有高反应活性的酰氯基团,可以与多类化合物反应生成三氟乙酸衍生物,是一种重要的精细化工中间体。硫酰氟(SO_2F_2)也是一类重要的精细化工中间体,可用于合成全氟化合物,它还是一类优良的熏蒸剂,用于多个行业的杀虫灭菌。

[0003] 根据文献报道,三氟乙酰氯的合成方法主要有以下几类。

[0004] 第一类方法是三氟乙烷氯化物(主要是三氟二氯乙烷即 F123 和三氟一氯乙烷即 F133)与氧气在一定条件下反应合成三氟乙酰氯。

[0005] 文献(赵建明,韩箴贤,崔觉剑,“一种由三氟乙烷氯化物混合物制备三氟乙酰氯的方法”,申请号 200910156965.9,申请公布号 CN101747176A)和文献(赵建明,韩箴贤,崔觉剑,“一种由 2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷制备三氟乙酰氯的方法”,申请号 200910155786.3,申请公布号 CN101735033A。赵建明,韩箴贤,崔觉剑,“一种三氟乙酰氯的制备方法”,申请号 200910155787.8,申请公布号 CN101735034A。)分别以三氟乙烷氯化混合物和 2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷为原料,与氧气、氯气在汞灯辐射下进行光化学氧化反应,反应收率没有报道,但反应的气相产物中除了主产物三氟乙酰氯之外还有原料气、氧气、氯气和氯化氢,组成复杂,导致产物分离和原料套用难度较大,难以实现工业化。

[0006] 文献(宁丹,黄晴,吴银登,朱金芝,刘纯山,“活性炭在催化氧化三氟二氯乙烷制备三氟乙酰氯中的应用”,工业催化(2007),V15(2):62-64)以氧气为氧源、活性炭为催化剂将 F123 氧化制备三氟乙酰氯,反应收率只有 71%。

[0007] US5296640 提出在超临界状态下氧化 F123 制备三氟乙酰氯,反应中有副产物氢氟酸和三氟乙酸产生,反应过程需要高温高压,产物易于分解,工业上也难以实现。

[0008] US5259938 在氯气存在和汞灯辐射下进行 F123 或 F133 与氧气的光化学氧化反应制备三氟乙酰氯,通过使用波长大于 280nm 的方法提高了反应的选择性,但这个方法要求反应原料必须是纯的 F123 或 F133。

[0009] JP60239437 在水存在下将 F123 用氧气在 300℃和 30Kg/cm²下氧化制备三氟乙酰氯,反应转化率可达 95%,但三氟乙酰氯的选择性只有 26%。

[0010] US5241113 在 200 ~ 325℃下用活性炭催化 F123 氧化制备三氟乙酰氯,这个方法的反应温度较高,易导致反应原料及产物分解,使反应选择性和收率较低,没有工业化价值。

[0011] JP58159440 提出在少量水存在、150 ~ 500℃下用氧气氧化 F123 制备三氟乙酰氯,反应转化率和选择性都较低,工业化价值不高。

[0012] US5041647 使用水作催化剂氧化 F123 制备三氟乙酰氯,水的存在使反应在生成产物的同时也会产生三氟乙酸,三氟乙酰氯、三氟乙酸和水的分离非常困难。

[0013] US5545298 在较高反应温度下通过气相氧化 F123 制备三氟乙酰氯,产物在反应温

度下易于分解,导致收率下降,产物分离困难。

[0014] US3883407 通过紫外灯辐射气相氧化含水量少于 0.1% 的 F123 制备三氟乙酰氯,此方法需要在一定的温度和压力下才能进行,同时副反应生成的氢氟酸会腐蚀紫外灯管。不难看出,氧化法的反应条件较为苛刻,易于产生副反应,反应收率较低。

[0015] 第二类方法是以三氟三氯乙烷 (F113a) 为原料,在催化剂作用下和三氧化硫 (SO_3) 反应生成三氟乙酰氯。

[0016] JP60237040 描述了在单质溴存在时、紫外辐射下 F113a 与 SO_3 反应生成三氟乙酰氯,反应收率可达 90.1%,但没有紫外辐射时,反应产物几乎没有。

[0017] US4340548 提出在卤族单质或化合物催化下,F113a 与 SO_3 反应可以生成三氟乙酰氯,但反应转化率最高只有 84%,产物组成复杂,分离困难,不利于工业化。

[0018] DE2947376 以 BF_3 为催化剂,将 F113a 与 SO_3 反应制备三氟乙酰氯,反应收率只有 80%。

[0019] DE1917630 和 US3725475 均描述了以硫酸、硫酸汞和硫酸亚汞为复合催化剂、体系中有硫酸氯或焦硫酸氯存在时,F113a 与 SO_3 反应制备三氟乙酰氯的方法,反应收率可达 96%,但该方法的催化剂体系组分较多,也没有考虑反应过程中生成的硫酸氯的分离和利用问题。

[0020] JP56501649 采用非常复杂的催化体系(汞盐、硼卤化物及卤代磺酸等组成)催化 F113a 与 SO_3 反应制备三氟乙酰氯,反应收率没有报道,但该方法的催化剂体系组分较多,也没有考虑反应过程中生成的硫酸氯的分离和利用问题。

[0021] 与氧化法相比,三氧化硫法可以在较低的反应温度和常压下进行,但催化体系组成复杂、反应过程中产生的硫酸氯的分离和利用问题也有待解决。

[0022] 第三类方法是 DE4313793 所描述的三氟乙酸酐与吡啶盐酸盐或金属的盐酸盐如氯化钠等反应制备三氟乙酰氯的方法,反应收率没有报道,但这种方法的原料价格较高。

[0023] 第四类方法是 DE2203326 所描述的以三氯乙酰氯为原料两步法合成三氟乙酰氯。在单质氯存在和 CrO_2F_2 催化下,三氯乙酰氯与氟化氢在 240°C 反应得到三氟乙酰氟,随后补加催化剂 CrO_2F_2 ,并将四氯化碳加入到三氟乙酰氟中,在 220°C 反应得到三氟乙酰氯,反应收率为 73%。这种方法耗用的催化剂量较大,原料也不易得到,反应收率不高,工业化价值不大。

[0024] 根据文献报道,硫酸氟的合成方法则有以下几种。

[0025] US2879138 将焦硫酸氟 ($\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$) 在 200°C 以上温度下进行热分解制备硫酸氟,由于反应温度较高,因此反应过程中会产生副产物亚硫酸氟 (SOF_2) 和二氧化硫,导致反应转化率和选择性不高,没有工业化价值。

[0026] US6238642B1 在碱金属催化下,以二氧化硫和单质氟为原料合成硫酸氟,反应所需温度不高,但反应转化率没有报道,反应过程中会随反应条件的变化而生成六氟化硫、亚硫酸氟等多种副产物,增加产物分离难度。

[0027] US4382072 以附载金属钨的活性炭为催化剂、在 $150 \sim 200^\circ\text{C}$ 下以二氧化硫、单质氯和氟化氢为原料合成硫酸氟,虽然没有副产物亚硫酸氟生成,但反应收率不到 10%,工业化价值不高。

[0028] US4003984 以附载碱土金属氟化物的活性炭为催化剂、在 $125 \sim 400^\circ\text{C}$ 下以二氧化

硫、单质氯和氟化氢为原料合成硫酰氟，延长反应时间可以提高反应收率。

[0029] US3497427 将二氧化硫和无水氟化氢通入电解池进行电化学反应制备硫酰氟，在氦气保护下反应收率以二氧化硫计可达 90.4%，但此方法需要氦气和过量无水氟化氢且单位时间内的产率不高，不利于工业化。

[0030] US3687626 以二氟化氢铵(NH_4HF_2)与硫酰氯(SO_2Cl_2)为原料在 90 ~ 150℃ 合成硫酰氟，反应收率只有 59%，没有工业化价值。

[0031] US3146068 将氟化钙和三氧化硫在 600 ~ 800℃ 反应得到硫酰氟、四氟化硅和三氧化硫的混合物，反应转化率低于 30%，工业化价值不大。

[0032] US3132925 将气相三氧化硫通过加热到 300 ~ 600℃ 的氟化钙、接触时间控制为 12 ~ 24 秒，得到硫酰氟、四氟化硅和二氧化硫的混合物，反应收率最高为 85%，没有涉及副产物四氟化硅的分离。

[0033] US3107979 以活性炭为催化剂、在 125 ~ 600℃ 下、以二氧化硫和亚硝酰氟(NOF)或亚硝酰氟与氟化氢的复合物($\text{NOF} \cdot \text{HF}$)为原料合成硫酰氟，反应收率只有 41%，此外，所用原料亚硝酰氟也不易获得。 US3092458 以活性炭为催化剂、在 230 ~ 240℃ 下以二氧化硫、单质氯和氟化氢为原料合成硫酰氟，反应接触时间为 1 ~ 11 秒，反应收率超过 80%，但没有涉及副产物的鉴定和分离。

[0034] US3403144 将三氧化硫与氟化钡或六氟硅钡在 500 ~ 650℃ 下反应制备硫酰氟，反应收率不高，也没有涉及副产物四氟化硅的分离问题，此方法的原料氟化钡或六氟硅钡也不易获得。

[0035] CN1259515 在碱金属氟化物和氢氟酸的存在下由二氧化硫和单质氟制备硫酰氟，反应可以在较低温度下进行，但反应产物组成复杂，反应收率没有报道，也没有涉及副产物的分离问题。

[0036] 文献(乐志强，薄胜民，王光建，无机精细化学品手册，化学工业出版社(2001)，344 ~ 345)中以氟磺酸和无水氯化钡为原料通过热分解反应制备硫酰氟，此方法的反应温度高、硫酰氟易于分解导致产物组成复杂、反应收率不高。

[0037] 综上所述，已有合成三氟乙酰氯和硫酰氟的方法均为单独合成，副产物没有得到有效分离利用，因此，生产成本低，三废多。

发明内容

[0038] 本发明的目的是针对上述文献报道的合成方法中所存在的问题，提供一种连续合成三氟乙酰氯和硫酰氟的方法。

[0039] 连续合成三氟乙酰氯和硫酰氟的方法的步骤如下：

1) 将摩尔比 1:1 的三氧化硫和三氟三氯乙烷连续通入装有催化剂和填料的反应精馏塔中下部，控制塔釜温度为 120 ~ 130℃、回流比为 2.5 ~ 3，从塔顶采出三氟乙酰氯；

2) 将反应精馏塔釜中的硫酰氯和焦硫酰氯送至硫酰氯分离塔进行精馏分离，控制该塔塔釜温度为 145 ~ 150℃、回流比为 0.5 ~ 1.0，分离塔塔釜中的焦硫酰氯送回至反应精馏塔中上部；

3) 将硫酰氯分离塔顶馏出的硫酰氯经加热至 150℃ 后与预热好的回收氟化氢和新加入氟化氢气体从顶部进入内装钼 / 炭催化剂的反应器，控制反应温度为 150 ~ 160℃，流出反

应器的反应产物进入 -40°C 的冷阱分离出未反应的氟化氢,经泵循环至反应器顶部套用,冷凝后的反应产物进入两个降膜吸收塔用水吸收分离出氯化氢成为 30% 盐酸,含水的硫酰氟气体再经干燥管干燥、压缩、冷凝得到硫酰氟产品。

[0040] 所述反应精馏塔中装填的催化剂是指已经交换了汞盐和亚汞盐的氟磺酸树脂。所述新加入氟化氢与三氟三氯乙烷的摩尔比为 2:1。

[0041] 本发明的优点是:所采用的主要原料三氟三氯乙烷(F113a)是氟里昂 F113 生产过程中的副产物,价廉易得;三氟乙酰氯合成过程中三氧化硫无需过量;三氟乙酰氯合成反应副产物硫酰氯经分离后可直接用于硫酰氟的合成。与文献报道方法相比本发明的合成方法反应收率高,三废少。

附图说明

[0042] 附图为连续合成三氟乙酰氯和硫酰氟工艺流程图。

具体实施方式

[0043] 连续合成三氟乙酰氯和硫酰氟的方法的步骤如下:

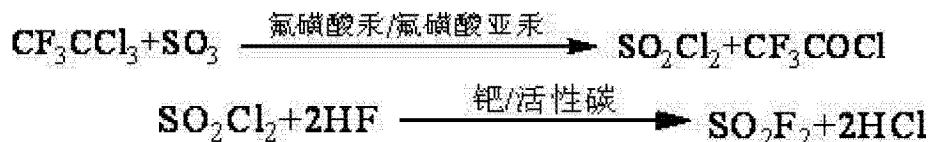
1) 将摩尔比 1:1 的三氧化硫和三氟三氯乙烷连续通入装有催化剂和填料的反应精馏塔中下部,控制塔釜温度为 $120 \sim 130^{\circ}\text{C}$ 、回流比为 2.5 ~ 3,从塔顶采出三氟乙酰氯;

2) 将反应精馏塔釜中的硫酰氯和焦硫酰氯送至硫酰氯分离塔进行精馏分离,控制该塔塔釜温度为 $145 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、回流比为 0.5 ~ 1.0,分离塔塔釜中的焦硫酰氯送回至反应精馏塔中上部;

3) 将硫酰氯分离塔顶馏出的硫酰氯经加热至 150°C 后与预热好的回收氟化氢和新加入氟化氢气体从顶部进入内装钼/炭催化剂的反应器,控制反应温度为 $150 \sim 160^{\circ}\text{C}$,流出反应器的反应产物进入 -40°C 的冷阱分离出未反应的氟化氢,经泵循环至反应器顶部套用,冷凝后的反应产物进入两个降膜吸收塔用水吸收分离出氯化氢成为 30% 盐酸,含水的硫酰氟气体再经干燥管干燥、压缩、冷凝得到硫酰氟产品。

[0044] 所述反应精馏塔中装填的催化剂是指已经交换了汞盐和亚汞盐的氟磺酸树脂。所述新加入氟化氢与三氟三氯乙烷的摩尔比为 2:1。

[0045] 本发明以 F113a 为原料合成三氟乙酰氯和硫酰氟的反应方程式如下:



下面结合连续合成三氟乙酰氯和硫酰氟工艺流程图和实施例对本发明予以详细说明。

[0046] 实施例 1

1) 将 600 摩尔/小时的三氧化硫和 600 摩尔/小时的三氟三氯乙烷(F113a)在距塔底 500 毫米处连续通入反应精馏塔(直径为 50 毫米、总高度为 2000 毫米,塔中部、下部共 1500 毫米装的是已经交换了汞盐和亚汞盐的氟磺酸树脂填料,上部 500 毫米装的是玻璃弹簧填料。)进行反应,控制塔釜温度为 120°C 、回流比为 2.5,从塔顶采出三氟乙酰氯的量为 594 摩尔/小时;

2) 将反应精馏塔釜中的硫酰氯和焦硫酰氯用泵在距塔底 200 毫米处送入硫酰氯分离

塔（直径为 50 毫米，总高度为 600 毫米，内装玻璃弹簧填料，其中上部填料为 400 毫米。）进行精馏分离，控制塔釜温度为 145℃、回流比为 0.5，分离塔釜中的焦硫酸氯经泵循环在距塔顶 500 毫米处返回至反应精馏塔，

3) 将硫酸氯分离塔顶馏出的硫酸氯经加热至 150℃后与预热好的氟化氢气体（新加入氟化氢流量为 1200 摩尔 / 小时）一起从顶部进入反应器（直径为 125 毫米，高为 6000 毫米，内装钨 / 炭催化剂。）进行反应，控制反应温度为 150℃，从反应器中流出的反应产物进入 -40℃的冷阱中冷凝分离出未反应的氟化氢，经泵循环至反应器顶部套用，冷凝后的反应产物进入两个降膜吸收塔用水吸收分离氯化氢成为 30% 盐酸，含水的硫酸氟气体经干燥管干燥、压缩、冷凝得到硫酸氟产品，其流量为 582 摩尔 / 小时。

[0047] 实施例 2

1) 将 600 摩尔 / 小时的三氧化硫和 600 摩尔 / 小时的三氟三氯乙烷 (F113a) 在距塔底 500 毫米处连续通入反应精馏塔（直径为 50 毫米、总高度为 2000 毫米，塔中部、下部共 1500 毫米装的是已经交换了汞盐和亚汞盐的氟磺酸树脂填料，上部 500 毫米装的是玻璃弹簧填料。）进行反应，控制塔釜温度为 130℃、回流比为 3.0，从塔顶采出三氟乙酰氯的量为 597 摩尔 / 小时；

2) 将反应精馏塔釜中的硫酸氯和焦硫酸氯用泵在距塔底 200 毫米处送入硫酸氯分离塔（直径为 50 毫米，总高度为 600 毫米，内装玻璃弹簧填料，其中上部填料为 400 毫米。）进行精馏分离，控制塔釜温度为 150℃、回流比为 1.0，分离塔釜中的焦硫酸氯经泵循环在距塔顶 500 毫米处返回至反应精馏塔；

3) 将硫酸氯分离塔顶馏出的硫酸氯经加热至 150℃后与预热好的氟化氢气体（新加入氟化氢流量为 1200 摩尔 / 小时）一起从顶部进入反应器（直径为 125 毫米，高为 6000 毫米，内装钨 / 炭催化剂。）进行反应，控制反应温度为 160℃，从反应器中流出的反应产物进入 -40℃的冷阱中冷凝分离出未反应的氟化氢，经泵循环至反应器顶部套用，冷凝后的反应产物进入两个降膜吸收塔用水吸收分离氯化氢成为 30% 盐酸，含水的硫酸氟气体经干燥管干燥、压缩、冷凝得到硫酸氟产品，其流量为 588 摩尔 / 小时。

[0048] 实施例 3

1) 将 600 摩尔 / 小时的三氧化硫和 600 摩尔 / 小时的三氟三氯乙烷 (F113a) 在距塔底 500 毫米处连续通入反应精馏塔（直径为 50 毫米、总高度为 2000 毫米，塔中部、下部共 1500 毫米装的是已经交换了汞盐和亚汞盐的氟磺酸树脂填料，上部 500 毫米装的是玻璃弹簧填料。）进行反应，控制塔釜温度为 127℃、回流比为 2.8，从塔顶采出三氟乙酰氯的量为 596 摩尔 / 小时；

2) 将反应精馏塔釜中的硫酸氯和焦硫酸氯用泵在距塔底 200 毫米处送入硫酸氯分离塔（直径为 50 毫米，总高度为 600 毫米，内装玻璃弹簧填料，其中上部填料为 400 毫米。）进行精馏分离，控制塔釜温度为 147℃、回流比为 0.8，分离塔釜中的焦硫酸氯经泵循环在距塔顶 500 毫米处返回至反应精馏塔；

3) 将硫酸氯分离塔顶馏出的硫酸氯经加热至 150℃后与预热好的氟化氢气体（新加入氟化氢流量为 1200 摩尔 / 小时）一起从顶部进入反应器（直径为 125 毫米，高为 6000 毫米，内装钨 / 炭催化剂。）进行反应，控制反应温度为 155℃，从反应器中流出的反应产物进入 -40℃的冷阱中冷凝分离出未反应的氟化氢，经泵循环至反应器顶部套用，冷凝后的反应

产物进入两个降膜吸收塔用水吸收分离氯化氢成为 30% 盐酸, 含水的硫酰氟气体经干燥管干燥、压缩、冷凝得到硫酰氟产品, 其流量为 585 摩尔 / 小时。

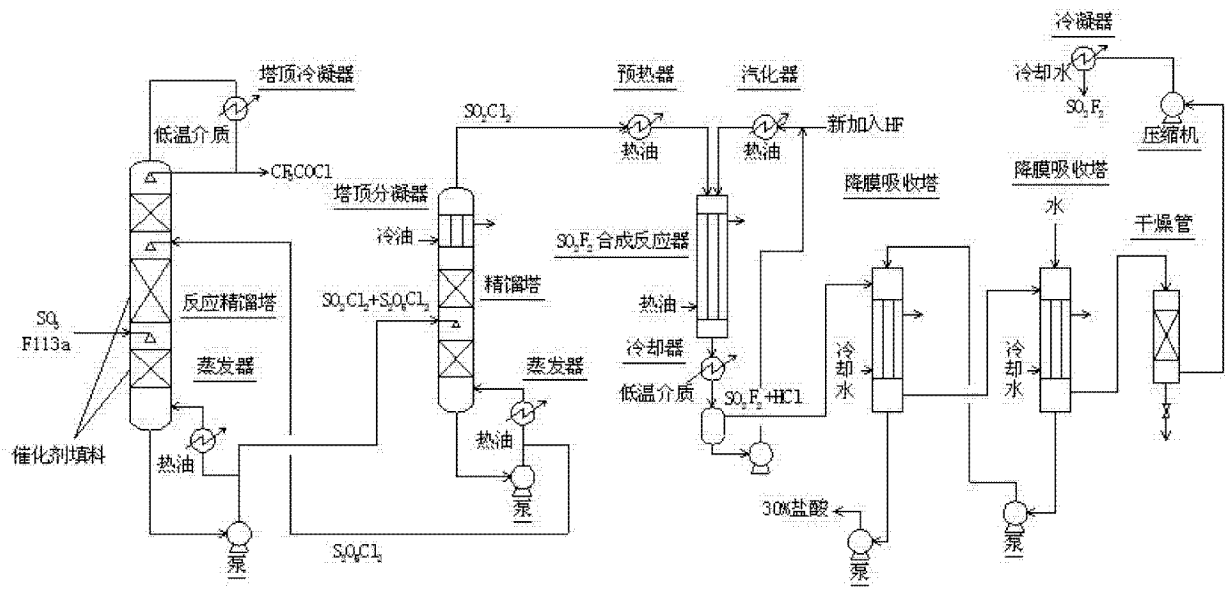


图 1