



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93116780.9

[51]Int.Cl⁶

C01B 7/07

[45]授权公告日 1996年12月25日

[24]颁证日 96.9.28

[21]申请号 93116780.9

[22]申请日 93.7.23

[30]优先权

[32]92.7.23 [33]FR[31]9209095

[73]专利权人 埃勒夫阿托化学有限公司

地址 法国普托

[72]发明人 Y·科里亚 D·佩力格林

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

C07C 53/16

代理人 吴大建

C07C 51/363

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 气态盐酸的纯化方法

[57]摘要

本发明涉及在乙酸酐或乙酰氯存在下，由氯化乙酸合成氯乙酸并且副产粗制盐酸气流的方法改进，其改进之处包括：

a) 将该气流与活性炭接触，直到该气流中含的氯消失，

b) 在步骤 a 得到的物流中，借助至少一台压缩机和至少一台冷却器分离(i)纯盐酸和(ii)其它的产物，

c) 将其它产物 (ii) 返回到合成氯乙酸的反应器中。

权 利 要 求 书

1.在乙酸酐或乙酰氯存在下，由乙酸氯化而合成氯乙酸时副产粗制盐酸气流的纯化方法，其特征在于其中包括下列步骤：

a)让该气流与活性炭接触，直到气流中所含的氯消失，

b)借助至少一台压缩机和至少一台冷却器从所得到的气流中分离(i)纯的盐酸和(ii)其它产物，该合成过程的其它产物(ii)进行循环。

2.根据权利要求1所述的方法，其特征在于活性炭呈颗粒状的固定床形式。

3.根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于在步骤a)中待纯化的盐酸气流含有乙酰氯和氯，并且乙酰氯与氯的摩尔比超过5，停留时间为2-3秒，温度为120-150℃。

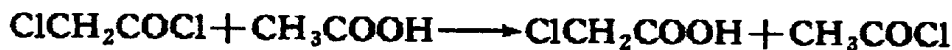
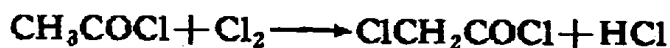
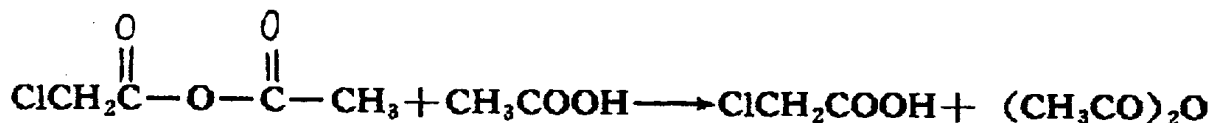
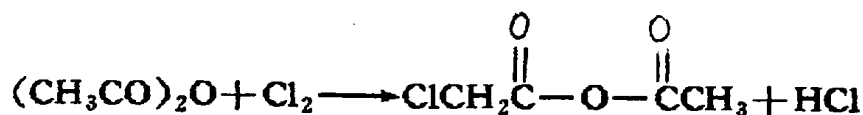
说 明 书

气态盐酸的纯化方法

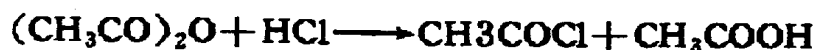
本方法涉及含有氯和乙酰氯的粗制气态盐酸的纯化方法。

例如，这种盐酸是由氯与乙酸在乙酸酐或乙酰氯存在下反应合成氯乙酸时的副产物。这种制备方法在 *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 第五版, vol. A6. PP537—541 中已描述过。

可以使用乙酸酐、乙酰氯或它们的混合物作为催化剂。其机理如下：



部分乙酸酐也转化成乙酰氯：



人们得到 (i) 液相含乙酸、一氯乙酸、乙酰氯、氯乙酰氯、可能还含有乙酸酐及其氯化物，少许二氯乙酸，和 (ii) 气相主要含盐酸、百分之几的氯、乙酰氯、氯乙酰氯、乙酸和一氯乙酸。这种盐酸在使用前，如氧氯化时应该进行纯化。另外，最好回收气态盐酸流中所含的这些产物，以便将这些产物返回氯

乙酸合成工艺中。

现有技术已经提出过这种粗制盐酸气流的纯化方法。

在专利 FR2311749 与 JP63-50303 (公开) 引言中说明：根据乙酰氯的沸点，采用必需的低温缩合进行纯化。同时采用压力和低温是必不可少的，然而，这种不纯的气态盐酸对压缩机的腐蚀是很强的。

根据专利 FR-2311749，人们用硫酸和乙酸的浓溶液洗涤粗制的盐酸气流，然后用浓硫酸干燥。

根据在 1988 年 3 月 3 日公开的 JP63-50303 (公开) 申请说明书，人们采用含有在预测定量以下的乙酰氯的硫酸洗涤粗制盐酸气流。粗制盐酸气流中含有的乙酰氯转化成了乙酰硫酸酯。

这些方法需要硫酸与复杂的设备。

本申请人提出一种简单得多的方法，该方法不需要添加诸如硫酸之类的产品。

申请人发现：只要除去这种粗制盐酸中含有的氯就足以将其压缩而又无腐蚀的危险了。只需将粗制的气态盐酸流与活性炭接触就可以了。

申请人已发现，氯与蒸气相的乙酰氯在活性炭上于很短的时间里反应生成氯乙酰氯。

采用在乙酸酐或乙酰氯存在下氯化乙酸合成氯乙酸的方法时还副产粗制盐酸气流，本发明涉及的改进之处包括，

- a) 将该气流与活性炭接触，直至气流中含的氯消失，
- b) 通过至少一台压力泵和一台冷却器分离在步骤 (a) 得到的气流中的纯盐酸 (i) 和其它产物 (ii)，
- c) 将其它产物 (ii) 循环到氯乙酸合成反应器中。

可在乙酸酐或乙酰氯催化剂存在下由氯化乙酸进行氯乙酸的合成。因为使用乙酸酐或乙酰氯，所以依然生成乙酰氯。因为该合成是以气相或液相进行的，所以总是得到气态盐酸副产物。这种酸含有百分之几的氯 (Cl_2)、乙酰氯、氯乙酰氯、乙酸、一氯乙酸。

尽管能够使用任何形式、任何类型的活性炭，但最好是固定床形式和颗粒状，以便使待纯化气流物料损失最小。最好还是，使用 2—3mm 颗粒状活性炭。其活性炭的比表面为 300—1200 m^2/g 。

要得到有效的反应速度，人们应在 50—200 $^{\circ}\text{C}$ 下操作，最好在 100—150 $^{\circ}\text{C}$ 之间操作。

根据氯量与温度，待纯化气态盐酸的停留时间为 0.1—20 秒就足够了。

压力不很重要，这种待纯化处理的盐酸往往在 0.5—5 绝对巴和 50—100 $^{\circ}\text{C}$ 之间是可自由处理的。为了达到氯完全消失，显然是乙酰氯的摩尔量应超过氯的摩尔量。人们观察到，如果乙酰氯与氯的摩尔比超过 5，则可以完全除去氯，如果在待纯化的气流中它的含量是 0.2—0.8%，停留时间为 2—3 秒、温度 120—150 $^{\circ}\text{C}$ 时也可以完全除去氯。

步骤 b) 涉及本身已知的技术，人们将步骤 a) 结束时得到的气流冷却到 -25 $^{\circ}\text{C}$ 至 -35 $^{\circ}\text{C}$ 。得到的液相主要由氯乙酰氯、乙酸、一氯乙酸和少量乙酰氯组成；气相由盐酸和乙酰氯组成。

这种气相被压缩到 10 巴，然后冷却到至少 -33 $^{\circ}\text{C}$ ，以便使盐酸 (HCl) 液化。蒸馏此盐酸，在顶部得到纯盐酸，在底部得到含溶解盐酸的乙酰氯。

将该塔 (柱) 底物和压缩前冷凝得到的液相循环到氯乙酸

合成反应器中。

进行多次冷却、多次压缩、每次压缩之间多次冷却等等都没有超出本发明的范围。

根据步骤 c), 在步骤 a) 之前待纯化的气态盐酸气流中所含的除氯之外的产物都循环到合成之中, 氯已转化成氯乙酰氯。这样回收到氯。

图 1 表示, 在由乙酰氯催化合成一氯乙酸的方法中可使用本发明。在反应器 1 中, 由 10 加入乙酸, 由 12 加入氯, 由 13 排出反应介质, 以便从中分离出一氯乙酸, 由 11 循环乙酰氯、乙酸和氯乙酰氯。从 14 排出盐酸气流, 该气流通过活性碳床 2, 把由 15 来的含氯纯化气流在交换器 3 中冷凝到 -30°C , 然后从分离器 4 排出气态盐酸 16 (它还含有乙酰氯), 而主要由氯乙酰氯、乙酸、一氯乙酸和少量乙酰氯组成的液体经 17 返回到反应器 1。

气流 16 在压缩机 5 中压缩到 10 巴, 在交换器 6 中冷却到 -33°C , 然后在柱 7 中蒸馏。在顶部回收到实际上是纯的盐酸气流 18, 塔的底物由乙酰氯和盐酸构成, 将其底物与气流 17 混合, 以便返回到反应器 1。由供料乙酸酐构成的物流 19 用以补偿该工艺方法的损耗。

实施例:

在如图 1 所描述的装置中进行操作。

乙酸氯化反应器以均匀连续方式运转, 其压力是 5 绝对巴, 其温度是 130°C 。

从反应器 1 出来的气体具有下面所列出的体积组成 (物流 14):

乙酸	2. 3%
一氯乙酸	1. 4%
乙酰氯	4. 1%
一氯乙酰氯	1. 3%
HCl	90. 4%
Cl ₂	0. 5%

让它通过 800m²/g 活性碳床，温度保持在 130℃，停留时间为 2 秒钟。

从18 得到的盐酸只含 25ppm 的氯。

说明书附图

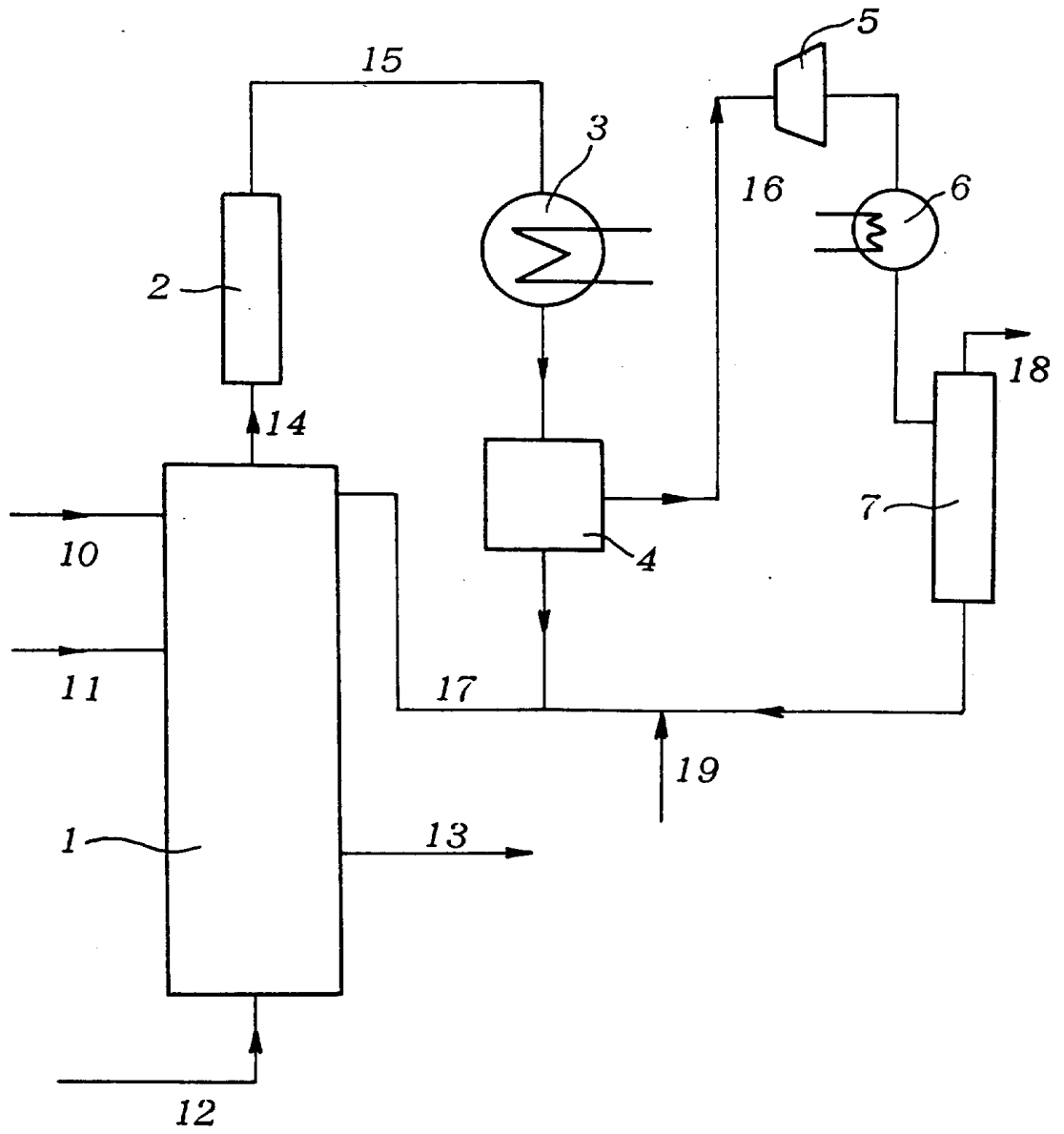


图 1