(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101747176 B
(45)授权公告日 2013.04.03

(21)申请号 200910156965.9

(22)申请日 2009.12.24

(73)专利权人 杭州原正化学工程技术装备有限公司

地址 310012 浙江省杭州市文三路569号康新商务大厦11楼

(72)发明人 赵建明 韩箴贤 崔觉剑

(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)

(56)对比文件

US 5545298 A,1996.08.13, 全文.

US 5259938 A,1993.11.09, 说明书1－3栏，实施例1.

审查员 王加松

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54)发明名称

一种由三氟乙烷氯化混合物制备三氟乙酰氯的方法

(57)摘要

本发明公开了一种由三氟乙烷氯化混合物制备三氟乙酰氯的方法。它包括如下步骤：1)在反应器中加入三氟乙烷氯化混合物，搅拌下连续通入氧气和氯气，通过汞灯辐射进行光化学氧化反应，反应物以气相形式从反应器上部连续排出，反应器内液位通过连续补加三氟乙烷氯化混合物保持恒定。2)反应中汽化的三氟乙烷氯化混合物通过冷凝分离塔冷凝回流到反应器内继续参与反应，产品三氟乙酰氯从冷凝分离塔顶部排出，经压缩冷凝后收集。本发明采用三氟乙烷氯化混合物制备三氟乙酰氯的方法，与现有制备方法比较，三氟乙烷氯化混合物不用分离就可直接制备三氟乙酰氯，工艺先进合理，简化了合成路线，缩短了时间，大大提高了生产效率，且减少设备投资和能源消耗。

CN 101747176 B

1. 一种由三氟乙烷氯化混合物制备三氟乙酰氯的方法，其特征在于：在 10L 搪瓷釜中加入 5L 的三氟乙烷氯化混合物，混合物组成为：90％三氟一氯乙烷、9％三氟二氯乙烷和 1％三氟三氯乙烷，反应器内安置 2kW 汞灯，搅拌下连续通入氧气和氯气，流量分别为 500ml/min 和 400ml/min，15 分钟后打开汞灯，通过汞灯辐射进行光化学氧化反应，反应压力为 0.09Mpa、搪瓷釜内物料泡点温度为 5℃，反应物以气相形式从搪瓷釜上部气相出口连续排出，搪瓷釜内液位通过滴液漏斗连续补加三氟乙烷氯化混合物保持恒定，得到三氟乙酰氯。

2. 一种由三氟乙烷氯化混合物制备三氟乙酰氯的方法，其特征在于：在 10L 搪瓷釜中加入 5L 的三氟乙烷氯化混合物，混合物组成为：9％三氟一氯乙烷、90％三氟二氯乙烷和 1％三氟三氯乙烷，反应器内安置 2kW 汞灯，搅拌下连续通入氧气和氯气，流量分别为 500ml/min 和 250ml/min，15 分钟后打开汞灯，通过汞灯辐射进行光化学氧化反应，反应压力为 0.31MPa、搪瓷釜内物料泡点温度为 60℃，反应物以气相形式从搪瓷釜上部气相出口连续排出，搪瓷釜内液位通过滴液漏斗连续补加三氟乙烷氯化混合物保持恒定，得到三氟乙酰氯。

一种由三氟乙烷氯化混合物制备三氟乙酰氯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及化合物的制备方法，尤其涉及一种由三氟乙烷氯化混合物制备三氟乙酰氯的方法。

背景技术

[0002] 三氟乙酰氯中的酰氯基可以很容易地与胺类和醇类物质发生反应，分别生成酰胺类和酯类化合物，是合成农药和医药的一种重要原料。

[0003] 已公开了几种可以用来制备三氟乙酰氯的方法。文献（Haszeldine R.N.，Nyman F.，“Oxidation of polyhalogeno-compounds.Part II.Photolysis andphotochemical oxidation of some chlorofluoroethanes”，J.Chem.Soc.，1959，387-396）介绍了分别通过氧化三氟二氯乙烷和三氟一氯乙烷制备三氟乙酰氯，他们对原料的纯度要求很高，工业生产成本高。US3883407，描述了通过紫外灯辐射气相氧化含水量少于0.1％的三氟二氯乙烷制备三氟乙酰氯，此反应需要在一定的温度和压力下才能进行，并且认为此反应不适合于在液相中进行，由于副反应生成的氢氟酸会腐蚀紫外灯管。US5241113，描述了通过利用活性碳催化氧化三氟二氯乙烷来制备三氟乙酰氯，较高的反应温度引起部分原料中的碳－碳键断裂，选择性差。US5041647，描述了通过氧化三氟二氯乙烷来制备三氟乙酰氯，但必须使用水作催化剂，为防止反应器内局部过热对搅拌的要求也相当苛刻，由于水的存在生成三氟乙酰氯的同时会伴随三氟乙酸（TFAA）的生成，三氟乙酰氯、TFAA和水三者之间的分离也存在困难。US5259938，描述了分别通过液相氧化三氟二氯乙烷和三氟一氯乙烷制备三氟乙酰氯，通过过滤掉光源中波长小于280nm的部分，提高了反应的选择性，同时可避免玻璃反应器的腐蚀问题，反应原料必须是纯的三氟二氯乙烷或三氟一氯乙烷，没有涉及混合物的氧化技术。US5296640，描述了通过在超临界状态下氧化HCFC-123制备三氟乙酰氯，反应中有副产氢氟酸和TFAA产生，加上超临界状态下的高温高压对反应器要求苛刻，工业上较难实现。US5545298，描述了通过气相氧化三氟二氯乙烷制备三氟乙酰氯，较高的反应温度会使生成的三氟乙酰氯部分分解。本发明采用三氟乙烷氯化混合物制备三氟乙酰氯的方法，与现有制备方法以纯的三氟一氯乙烷或三氟二氯乙烷来制备三氟乙酰氯比较，三氟乙烷氯化混合物不用分离就可直接制备三氟乙酰氯，工艺先进合理，简化了合成路线，缩短了时间，大大提高了生产效率，且减少设备投资和能源消耗。

发明内容

[0004] 本发明的目的是克服现有技术的不足，提供一种由三氟乙烷氯化混合物制备三氟乙酰氯的方法。

[0005] 由三氟乙烷氯化混合物制备三氟乙酰氯的方法包括如下步骤：

[0006] 1）在反应器中加入三氟乙烷氯化混合物，搅拌下连续通入氧气和氯气，通过汞灯辐射在反应器内物料的泡点温度或泡点温度以上进行光化学氧化反应，反应物以气相形式从反应器上部连续排出，反应器内液位通过连续补加三氟乙烷氯化混合物保持恒定；连续

排出的反应物包括反应时汽化的三氟乙烷氯化混合物、产品三氟乙酰氯、副产氯化氢、过量的氧气及未反应的氯气；

[0007] 2) 反应时汽化的三氟乙烷氯化混合物通过冷凝分离塔冷凝回流到反应器内继续参与反应，产品三氟乙酰氯从冷凝分离塔顶部排出，经压缩冷凝后收集，副产氯化氢通过水洗吸收，未反应的氯气通过碱洗吸收。

[0008] 所述的三氟乙烷氯化混合物中各组分所占原料总量的质量百分比为：三氟一氯乙烷 1 ～ 90，三氟二氯乙烷 1 ～ 90，三氟三氯乙烷 1 ～ 90。所述的光化学氧化反应压为 0.02MPa ～ 0.50MPa。所述的光化学氧化反应温度为 5 ～ 60℃，优选为 10 ～ 35℃。所述的反应器三氟乙烷氯化混合物加入量的上限为反应器容积的 95%，反应器三氟乙烷氯化混合物加入量的下限为汞灯能完全浸入三氟乙烷氯化混合物。所述的氧气流量：三氟乙烷氯化混合物体积＝ 8ml/min・l ～ 800ml/min・l；氯气流量：三氟乙烷氯化混合物体积＝ 0ml/min・l ～ 100ml/min・l；汞灯功率：三氟乙烷氯化混合物体积＝ 5w ～ 500w/l。

[0009] 本发明采用三氟乙烷氯化混合物制备三氟乙酰氯的方法，与用纯三氟一氯乙烷或纯三氟二氯乙烷相比三氟乙烷氯化混合物不用分离就可直接制备三氟乙酰氯，且三氟乙烷氯化混合物中的三氟三氯乙烷与氧化过程产生的副产三氟三氯乙烷可以在氧化后一并回收处理，简化了合成路线，缩短了时间，大大提高了生产效率，且减少设备投资和能源消耗。本发明用于制备三氟乙酰氯，该产品可分别与胺类和醇类物质反应生成酰胺类和酯类化合物，是合成农药和医药的一种重要原料。

具体实施方式

[0010] 本发明反应为液相反应，以氯气作为反应的引发剂，氧气为氧化剂，在汞灯的辐射下进行。主反应方程式如下：

[0011] $$CF_3CH_2Cl+1/2O_2+Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CF_3COCl+2HCl$$

[0012] $$CF_3CHCl_2+1/2O_2 \xrightarrow[Cl_2]{h\nu} CF_3COCl+HCl$$

[0013] 在氯气存在下三氟一氯乙烷和三氟二氯乙烷会和氯气发生如下副反应：

[0014] $$CF_3CH_2Cl+2Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CF_3CCl_3+2HCl$$

[0015] $$CF_3CHCl_2+Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CF_3CCl_3+HCl$$

[0016] 原料三氟乙烷氯化混合物可一次性加入光化学反应器也可根据反应速率连续加入反应器，以保持反应器内液位稳定，优先选用连续加入方式。加料完成后，在搅拌下向反应器内通入合适流量的氧气与氯气，氧气流量过高降低了氧气利用率，同时也增加后处理的负荷。过低会减慢反应速率。当反应器内原料颜色由无色变为黄绿色时开汞灯进行反应。开始反应后氧气继续维持反应前的流量，氯气可继续通也可不通，氯气对反应速率有明显的促进作用，氯气连续通会大大加快反应速率，但过量的氯气又会发生氯化副反应生成三氟三氯乙烷。合适的氯气、氧气应该是既保证反应速率又考虑控制副反应的发生。

[0017] 反应中汽化的三氟乙烷氯化混合物、产品三氟乙酰氯、副产氯化氢、过量的氧气及未反应的氯气通过反应器上方气相出口从冷凝分离塔填料段的上方进入冷凝分离塔，高沸点的氯化混合物在塔顶冷凝器的作用下被冷凝下来，冷凝下来的氯化混合物经填料段回流到塔釜中。收集在塔釜的氯化混合物中仍溶有少量的三氟乙酰氯，可通过对塔釜加热使三

氟乙酰氯逸出除去；同时塔釜上升的三氟乙酰氯蒸汽与氯化混合物回流冷凝液在填料段进行充分的气液传质与传热，使到达塔釜的氯化混合物回流冷凝液中的三氟乙酰氯含量进一步减少，保证了从塔釜回流到反应器内的氯化混合物中几乎不含三氟乙酰氯，降低了三氟乙酰氯随着氯化混合物一起回流到反应器内被辐射分解的概率。低沸点的产品三氟乙酰氯、副产氯化氢、过量的氧气及未反应的氯气从冷凝分离塔顶部排出，三氟乙酰氯经压缩冷凝后收集，副产氯化氢通过水洗吸收，未反应的氯气通过碱洗吸收。当反应器内副产三氟三氯乙烷积聚到一定比例后，可间断或连续采出部分釜内物料，经精馏塔分离除去三氟三氯乙烷高沸物，并将低沸物返回反应器。

[0018] 本发明将结合下面实施例予以进一步详述。

[0019] 实施例 1

[0020] 在 10L 搪瓷釜中加入 5L 的三氟乙烷氯化混合物，混合物组成为：90％三氟一氯乙烷、9％三氟二氯乙烷和 1％三氟三氯乙烷，反应器内安置 2kW 汞灯。搅拌下连续通入氧气和氯气，流量分别为 500ml/min 和 400ml/min，15 分钟后打开汞灯，通过汞灯辐射进行光化学氧化反应，反应在 0.09Mpa、反应器内物料泡点温度（约 5℃）下进行。反应物以气相形式从反应器上部气相出口连续排出，反应器内液位通过滴液漏斗连续补加三氟乙烷氯化混合物保持恒定，补加速度由反应速率决定；连续排出的反应物包括反应时汽化的三氟乙烷氯化混合物、产品三氟乙酰氯、副产氯化氢、过量的氧气及未反应的氯气。

[0021] 由于此反应为强放热反应，三氟乙烷氯化混合物沸点又较低，因此反应很容易控制在反应器内物料泡点温度下反应，反应产生的热量通过三氟乙烷氯化混合物的相变移走，汽化的三氟乙烷氯化混合物通过冷凝分离塔冷凝回流到反应器内继续参与反应，产品三氟乙酰氯、副产氯化氢、过量的氧气及未反应的氯气从冷凝分离塔顶部排出，产品三氟乙酰氯经压缩冷凝后收集，副产氯化氢通过水洗吸收，未反应的氯气通过碱洗吸收，过量氧气放空。

[0022] 反应 5 小时后关闭汞灯，反应结束。实验分析仪器为浙江福立分析仪器有限公司生产的带热导检测器的 GC9790J 型气相色谱仪，色谱柱采用中科院兰州化学物理研究所生产的 SP1000 型色谱柱，气相产物中除了三氟乙烷氯化混合物、氧气、氯气和氯化氢气体外三氟乙酰氯占 95％，共生成 4.2mol 三氟乙酰氯。底液中三氟三氯乙烷含量 2.17％。

[0023] 实施例 2

[0024] 实施例 2 反应与实施例 1 不同之处在于实施例 2 中的氯化混合物组成为：9％三氟一氯乙烷、90％三氟二氯乙烷和 1％三氟三氯乙烷，氯气流量为 250ml/min，反应在 0.31MPa、反应器内物料泡点温度（约 60℃）下进行。其它条件与实验 1 相同，气相产物中除了三氟乙烷氯化混合物、氧气、氯气和氯化氢气体外三氟乙酰氯占 91％，共生成 10.3mol 三氟乙酰氯。底液中三氟三氯乙烷含量 7.14％。