



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110272346 A

(43)申请公布日 2019.09.24

(21)申请号 201810203029.8

(22)申请日 2018.03.13

(71)申请人 浙江蓝天环保科技股份有限公司

地址 310008 浙江省杭州市经济技术开发区5号大街27号

申请人 中化蓝天集团有限公司

(72)发明人 徐卫国 肖恒侨 章祺

(74)专利代理机构 浙江杭州金通专利事务有限公司 33100

代理人 刘晓春

(51)Int.Cl.

C07C 69/63(2006.01)

C07C 67/14(2006.01)

B01J 19/00(2006.01)

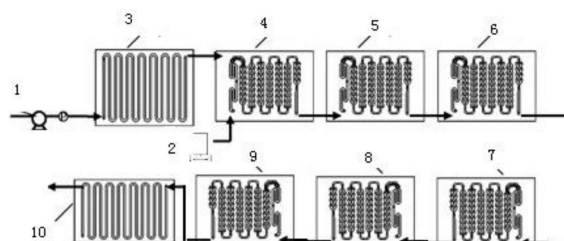
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种连续化生产三氟乙酸乙酯的方法

(57)摘要

本发明公开了一种三氟乙酰氯与乙醇反应连续化制备三氟乙酸乙酯的方法,在微通道反应器中,原料无水乙醇与三氟乙酰氯在反应模块中经混合和反应,并经淬灭模块后得到三氟乙酸乙酯,乙醇反应完毕。发明提供的方法有转化率高、反应时间短、反应安全可控,产品容易纯化和可以连续化工业放大。



1. 一种三氟乙酰氯与乙醇反应连续化制备三氟乙酸乙酯的方法,其特征在于所述方法在微通道反应器中进行,包括以下步骤:

(1) 使原料1进入预热模块3,预热温度为 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$,所述原料1包括无水乙醇;

(2) 使经步骤(1)预热后的原料1和原料2进入微通道反应模块4,所述原料2包括三氟乙酰氯,原料2与原料1在所述微通道反应模块中混合和反应,所述原料2与原料1的摩尔配比为 $1.5:1\sim 1.0:1$,原料1流量为 $0.1\sim 10\text{g}/\text{min}$,反应温度为 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$,反应压力为 $0\sim 1.0\text{MPa}$;

(3) 步骤(2)微通道反应模块9出口处得到化合物经淬灭模块10后,即得到产品三氟乙酸乙酯。

2. 按照权利要求1所述的三氟乙酰氯与乙醇反应连续化制备三氟乙酸乙酯的方法,其特征在于所述原料2与原料1的摩尔配比为 $1.2:1\sim 1.05:1$,步骤(1)中预热温度为 $20\sim 80^{\circ}\text{C}$ 。

3. 按照权利要求2所述的三氟乙酰氯与乙醇反应连续化制备三氟乙酸乙酯的方法,其特征在于所述步骤(2)中反应温度为 $20\sim 80^{\circ}\text{C}$ 。

4. 按照权利要求1所述的三氟乙酰氯与乙醇反应连续化制备三氟乙酸乙酯的方法,其特征在于所述步骤(2)中反应压力为 $0\sim 0.5\text{MPa}$ 。

5. 按照权利要求1所述的三氟乙酰氯与乙醇反应连续化制备三氟乙酸乙酯的方法,其特征所述步骤(2)中,原料2与原料1在两个或两个以上微通道反应模块中混合和反应。

6. 按照权利要求1所述的三氟乙酰氯与乙醇反应连续化制备三氟乙酸乙酯的方法,其特征在于:步骤(2)中所述微通道反应模块,其材质选自碳化硅、哈C合金或锰奈尔合金,所述微通道反应器的传质系数为 $1\sim 30\text{Ka}$ 、换热能力为 $1700\text{KW}/\text{m}^2\cdot\text{K}$ 以上。

7. 按照权利要求1所述的三氟乙酰氯与乙醇反应连续化制备三氟乙酸乙酯的方法,其特征在于:所述微通道反应器的反应模块,其内部的微通道结构包括直流型通道结构和增强混合型通道结构,所述直流型通道结构为管状结构,所述增强混合型通道结构为T型结构、球形结构、球形带挡板结构、水滴状结构或心型结构,且通道直径为 $0.5\text{mm}\sim 10\text{mm}$ 。

8. 按照权利要求1所述的三氟乙酰氯与乙醇反应连续化制备三氟乙酸乙酯的方法,其特征在于:所述微通道反应器为康宁G2微反应器、微孔阵列式微通道反应器、翅片式微通道反应器、毛细管微通道反应器或多股并流式微反应器。

一种连续化生产三氟乙酸乙酯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种三氟乙酸乙酯的制备方法,尤其是涉及一种连续化制备三氟乙酸乙酯的方法。

背景技术

[0002] 三氟乙酸乙酯是一种重要的有机化工原料,主要用来合成三氟乙酰乙酸乙酯、三氟乙酰丙酮、2-噻吩甲酰三氟丙酮等有机氟化合物,也可用于制备农药、医药、染料、液晶和工业化学品等。目前国际上比较常用的三氟乙酸乙酯的工业制备路线主要有以下几种:

[0003] (1)《温州师范学院报》1996年第6期P69页披露了一种三氟乙酸乙酯的制备方法,以三氟乙酸和无水乙醇为主要原料,以浓硫酸作催化剂,加热回流,得到粗品;中国专利CN102276463披露了,以三氟乙酸和无水乙醇为主要原料,以浓硫酸作催化剂制备粗品,在精馏残留液里面加入三氧化硫,使稀硫酸变成浓硫酸,从而实现循环使用,节约成本,但此方法浓硫酸使用量更大,设备腐蚀更严重;

[0004] (2)《浙江化工》第48卷第4期P4页披露了一种三氟乙酸乙酯的制备方法,以三氟乙酸和无水乙醇为主要原料,以固体超强酸作催化剂,加热回流,得到粗品;《河北化工》第35卷第6期P24页披露了一种三氟乙酸乙酯的制备方法,以三氟乙酸和无水乙醇为主要原料,以对甲苯磺酸作催化剂,加热回流,得到粗品;CN101397249披露了一种三氟乙酸乙酯的制备方法,以三氟乙酸和无水乙醇为主要原料,以强酸性阳离子交换树脂作催化剂,在低于50℃和常压下滴加无水乙醇并保持一段时间使反应完全。过滤掉催化剂,在填充有固体颗粒硅胶的干燥塔中干燥去余量水分,常压蒸馏,收集58~64℃的馏分为成品。生产过程在全密封状态下进行,催化剂回收循环利用,收成品后后馏分可循环使用。

[0005] 虽然这些方法较使用浓硫酸为催化剂,工艺更好,产率较高,设备腐蚀不严重,但是是催化剂价格高,存在催化剂处理问题,需要过滤干燥等。

[0006] (3)专利EP1070702披露了一种三氟乙酸乙酯的制备方法,以三氟乙酰氯和无水乙醇为主要原料,三氟乙酸乙酯为溶剂,来制备三氟乙酸乙酯;专利US4916256披露了一种三氟乙酸乙酯的制备方法,以三氟乙酰氯和无水乙醇为主要原料,将乙醇和三氟乙酰氯变成气体反应,来制备三氟乙酸乙酯;专利EP1070702披露了一种三氟乙酸乙酯的制备方法,以三氟乙酰氯和无水乙醇为主要原料,镅盐的酸溶液为催化剂,来制备三氟乙酸乙酯,反应产物经分层得到粗品;这些工艺过程复杂,乙醇不易反应完全,后处理复杂,不能连续化生产。

[0007] 现有的制备三氟乙酸乙酯的工艺中:以三氟乙酸与乙醇反应制备三氟乙酸乙酯为主流工艺,虽然工艺简单易于操作,但是需要用到浓硫酸、强酸性阳离子交换树脂、对甲苯磺等酸性物质作为催化剂,不仅存在催化剂价格高、废催化剂量大和难处理的问题,而且易使得设备腐蚀严重,对设备要求高;以三氟乙酰氯与乙醇反应制备三氟乙酸乙酯工艺中,虽然不使用酸性催化剂,三废量能够减少,但是需要将乙醇转化为气体之后再反应,反应能耗较高,同时乙醇不能完全反应,由于乙醇和三氟乙酸乙酯会形成共沸物,产品不易纯化,还需要经过水洗除掉乙醇和干燥的过程,重新产生大量的废水,形成新的环保问题,而且不能

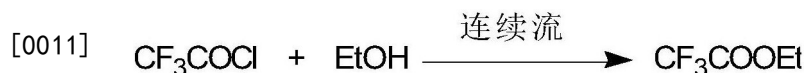
进行连续化生产。

[0008] 因此,有必要对三氟乙酸乙酯的制备工艺作进一步的改进。

发明内容

[0009] 本发明的目的在于提供一种三氟乙酰氯与乙醇反应连续化制备三氟乙酸乙酯的方法,使乙醇在反应过程能够反应完全,以减少产品纯化问题,并使工艺能够连续化生产。

[0010] 本发明的合成工艺路线为:



[0012] 本发明提供如下技术方案:

[0013] 一种三氟乙酰氯与乙醇反应连续化制备三氟乙酸乙酯的方法,所述方法在微通道反应器中进行,包括以下步骤:

[0014] (1) 使原料1进入预热模块3,预热温度为0~100℃,所述原料1包括无水乙醇;

[0015] (2) 使经步骤(1)预热后的原料1和原料2进入微通道反应模块4,所述原料2包括三氟乙酰氯,原料2与原料1在所述微通道反应模块中混合和反应,所述原料2与原料1的摩尔配比为1.5:1~1.0:1,原料1流量为0.1~10g/min,反应温度为0~100℃,反应压力为0~1.0MPa;

[0016] (3) 步骤(2)微通道反应模块9出口处得到化合物经淬灭模块10后,即得到产品三氟乙酸乙酯。

[0017] 本发明提供的三氟乙酰氯与乙醇反应连续化制备三氟乙酸乙酯,在制备前将微通道反应器各模块进行组装得到微通道反应器。作为示例,可以按照附图3所示,将一块预热模块3、六块微通道反应模块4~9和一块淬灭模块10进行串联式安装,其中:与预热模块3相连的1为液相泵,作为原料1的进料口;与微通道反应模块4相连的1为气体质量流量计,作为原料2进料口。

[0018] 微通道反应器连接好后,可以使用导热油进行传热。在三氟乙酰氯与乙醇反应连续化制备三氟乙酸乙酯过程中,可以根据需要增加或减少微通道反应模块,可以根据需要选择2块或2块以上微通道反应模块参与反应。

[0019] 本发明提供的三氟乙酰氯与乙醇反应连续化制备三氟乙酸乙酯方法中,作为优选的方式,所述微通道反应器的传质系数为1~30Ka、换热能力为1700KW/m²·K以上。

[0020] 本发明提供的三氟乙酰氯与乙醇反应连续化制备三氟乙酸乙酯方法中,作为优选的方式,所述微通道反应器为康宁G2微反应器、微孔阵列式微通道反应器、翅片式微通道反应器、毛细管微通道反应器或多股并流式微反应器。

[0021] 本发明提供的三氟乙酰氯与乙醇反应连续化制备三氟乙酸乙酯方法中,所述微通道反应器的反应模块内的微通道结构包括直流型通道结构和增强混合型通道结构。优选的是,所述直流型通道结构为管状结构,所述增强混合型通道结构为T型结构、球形结构、球形带挡板结构、水滴状结构或心型结构,且通道直径为0.5mm~10mm。

[0022] 本发明提供的三氟乙酰氯与乙醇反应连续化制备三氟乙酸乙酯方法,所述微通道反应模块的材质选自碳化硅、哈C合金或锰奈尔合金。

[0023] 本发明提供的三氟乙酰氯与乙醇反应连续化制备三氟乙酸乙酯方法中,原料1进

入预热模块3前,需要进行预热,预热温度为0~100℃。优选的是,所述预热温度为20~80℃。

[0024] 本发明提供的三氟乙酰氯与乙醇反应连续化制备三氟乙酸乙酯方法中,原料1与原料2的摩尔配比满足使反应顺利进行即可。作为一种优选的方式,所述原料2与原料1的摩尔配比为1.5:1~1.0:1。作为进一步优选的方式,所述原料2与原料1的摩尔配比为1.2:1~1.05:1。

[0025] 本发明提供的三氟乙酰氯与乙醇反应连续化制备三氟乙酸乙酯方法中,原料2的流量足使反应顺利进行即可。作为一种优选的方式,所述原料1流量为0.1~10g/min。

[0026] 本发明提供的三氟乙酰氯与乙醇反应连续化制备三氟乙酸乙酯方法中,步骤(2)中反应温度为0~100℃。作为一种优选的方式,所述反应温度为20~80℃。

[0027] 本发明提供的三氟乙酰氯与乙醇反应连续化制备三氟乙酸乙酯方法中,步骤(2)中反应压力为0~1.0MPa。作为一种优选的方式,所述反应压力为0~0.5MPa。

[0028] 本发明提供的三氟乙酰氯与乙醇反应连续化制备三氟乙酸乙酯方法,与现有技术相比,具有转化率高、反应时间短、反应安全可控,产品容易纯化和可以连续化工业放大的特点优点。

附图说明

[0029] 图1为本发明所用微通道反应器模块的典型结构单元图;

[0030] 图2为本发明所用以Corning微通道反应器为例模块图;

[0031] 图3为本发明所用以Corning微通道模块为例微通道反应器系统装置图,且图3中:1为液相泵(原料1进料口)、2为气体质量流量计(原料2进料口)、3为预热模块、4~9为微通道反应模块、10为淬灭模块。

具体实施方式

[0032] 下面结合具体实施例来对本发明进行进一步说明,但并不将本发明局限于这些具体实施方式。本领域技术人员应该认识到,本发明涵盖了权利要求书范围内所可能包括的所有备选方案、改进方案和等效方案。

[0033] 实施例1

[0034] 选用附图2中corning直通道模块1块(作为预混预热模块3)、corning“心形”微通道反应模块6块、corning直通道模块1块(作为淬灭模块10)。按照附图3所示反应流程组成连续流微通道反应系统。反应换热介质采用导热油。根据微通道反应器强制传热原理,仅在该反应器进料口和出料口设置两个测温点。反应前对微通道反应系统及连接管路分别进行除水干燥处理,进行1.0MPa气密性检查。通过附图3中的1液相泵(如隔膜计量泵),向微通道反应系统连续稳定加入原料乙醇。通过附图3中的2气体质量流量计,向微通道反应系统连续定量加入三氟乙酰氯气体。

[0035] 设定换热器温度55℃,即反应温度,设定反应压力0MPa。原料乙醇,进料速度为0.67g/min,三氟乙酰氯气体进料速度为2.12g/min,反应的停留时间为25s,三氟乙酰氯与乙醇的摩尔配比为1.1:1。反应原料经微通道预混预热模块3后进入“心形”微通道反应模块4,三氟乙酰氯气体通过气体质量流量计直接进入“心形”微通道反应模块4,在“心形”微通

道反应模块4-9中,三氟乙酰氯与乙醇反应。反应粗品经淬灭模块10后收集得到三氟乙酸乙酯粗品。

[0036] 对反应的混合液进行GC分析,结果表明,乙醇的残留量为0,乙醇的转化率为100%。

[0037] 实施例2

[0038] 使用与实施例1同样的康宁微通道反应器,并按照同样的连接方式及控制方法。本实施例改变反应条件。

[0039] 设定换热器温度60℃,即反应温度,设定反应压力0MPa。原料乙醇,进料速度为0.88g/min,三氟乙酰氯气体进料速度为2.66g/min,反应的停留时间为20s,三氟乙酰氯与乙醇的摩尔配比为1.05:1。反应原料经微通道预混预热模块3后进入“心形”微通道反应模块4,三氟乙酰氯气体通过气体质量流量计直接进入“心形”微通道反应模块4,在“心形”微通道反应模块4-9中,三氟乙酰氯与乙醇反应。反应粗品经淬灭模块10后收集得到三氟乙酸乙酯粗品。

[0040] 对反应混合液进行GC分析,结果表明,乙醇的残留量为0,乙醇的转化率为100%。

[0041] 实施例3

[0042] 使用与实施例1同样的康宁微通道反应器,并按照同样的连接方式及控制方法。本实施例改变反应条件。

[0043] 设定换热器温度65℃,即反应温度,设定反应压力0MPa。原料乙醇,进料速度为1.68g/min,三氟乙酰氯气体进料速度为5.31g/min,反应的停留时间为10s,三氟乙酰氯与乙醇的摩尔配比为1.1:1。反应原料经微通道预混预热模块3后进入“心形”微通道反应模块4,三氟乙酰氯气体通过气体质量流量计直接进入“心形”微通道反应模块4,在“心形”微通道反应模块4-9中,三氟乙酰氯与乙醇反应。反应粗品经淬灭模块10后收集得到三氟乙酸乙酯粗品。

[0044] 对反应混合液进行GC分析,结果表明,乙醇的残留量为0,乙醇的转化率为100%。

[0045] 实施例4

[0046] 使用与实施例1同样的康宁微通道反应器,并按照同样的连接方式及控制方法。本实施例改变反应条件。

[0047] 设定换热器温度80℃,即反应温度,设定反应压力0MPa。原料乙醇,进料速度为0.88g/min,三氟乙酰氯气体进料速度为2.66g/min,反应的停留时间为20s,三氟乙酰氯与乙醇的摩尔配比为1.05:1。反应原料经微通道预混预热模块3后进入“心形”微通道反应模块4,三氟乙酰氯气体通过气体质量流量计直接进入“心形”微通道反应模块4,在“心形”微通道反应模块4-9中,三氟乙酰氯与乙醇反应。反应粗品经淬灭模块10后收集得到三氟乙酸乙酯粗品。

[0048] 对反应混合液进行GC分析,结果表明,乙醇的残留量为0,乙醇的转化率为100%。

[0049] 实施例5

[0050] 使用与实施例1同样的康宁微通道反应器,并按照同样的连接方式及控制方法。本实施例改变反应条件。

[0051] 设定换热器温度50℃,即反应温度,设定反应压力0MPa。原料乙醇,进料速度为0.56g/min,三氟乙酰氯气体进料速度为1.77g/min,反应的停留时间为30s,三氟乙酰氯与

乙醇的摩尔配比为1.1:1。反应原料经微通道预混预热模块3后进入“心形”微通道反应模块4,三氟乙酰氯气体通过气体质量流量计直接进入“心形”微通道反应模块4,在“心形”微通道反应模块4-9中,三氟乙酰氯与乙醇反应。反应粗品经淬灭模块10后收集得到三氟乙酸乙酯粗品。

[0052] 对反应混合液进行GC分析,结果表明,乙醇的残留量为0,乙醇的转化率为100%。

[0053] 实施例6

[0054] 使用与实施例1同样的康宁微通道反应器,并按照同样的连接方式及控制方法。本实施例改变反应条件。

[0055] 设定换热器温度30℃,即反应温度,设定反应压力0.1MPa。原料乙醇,进料速度为0.26g/min,三氟乙酰氯气体进料速度为0.89g/min,反应的停留时间为30s,三氟乙酰氯与乙醇的摩尔配比为1.2:1。反应原料经微通道预混预热模块3后进入“心形”微通道反应模块4,三氟乙酰氯气体通过气体质量流量计直接进入“心形”微通道反应模块4,在“心形”微通道反应模块4-9中,三氟乙酰氯与乙醇反应。反应粗品经淬灭模块10后收集得到三氟乙酸乙酯粗品。

[0056] 对反应混合液进行GC分析,结果表明,乙醇的残留量为0,乙醇的转化率为100%。

[0057] 实施例7

[0058] 使用与实施例1同样的康宁微通道反应器,并按照同样的连接方式及控制方法。本实施例改变反应条件。

[0059] 设定换热器温度40℃,即反应温度,设定反应压力0.1MPa。原料乙醇,进料速度为0.32g/min,三氟乙酰氯气体进料速度为1.06g/min,反应的停留时间为25s,三氟乙酰氯与乙醇的摩尔配比为1.15:1。反应原料经微通道预混预热模块3后进入“心形”微通道反应模块4,三氟乙酰氯气体通过气体质量流量计直接进入“心形”微通道反应模块4,在“心形”微通道反应模块4-9中,三氟乙酰氯与乙醇反应。反应粗品经淬灭模块10后收集得到三氟乙酸乙酯粗品。

[0060] 对反应混合液进行GC分析,结果表明,乙醇的残留量为0,乙醇的转化率为100%。

[0061] 实施例8

[0062] 使用与实施例1同样的康宁微通道反应器,并按照同样的连接方式及控制方法。本实施例改变反应条件。

[0063] 设定换热器温度70℃,即反应温度,设定反应压力0.1MPa。原料乙醇,进料速度为0.59g/min,三氟乙酰氯气体进料速度为1.77g/min,反应的停留时间为15s,三氟乙酰氯与乙醇的摩尔配比为1.05:1。反应原料经微通道预混预热模块3后进入“心形”微通道反应模块4,三氟乙酰氯气体通过气体质量流量计直接进入“心形”微通道反应模块4,在“心形”微通道反应模块4-9中,三氟乙酰氯与乙醇反应。反应粗品经淬灭模块10后收集得到三氟乙酸乙酯粗品。

[0064] 对反应混合液进行GC分析,结果表明,乙醇的残留量为0,乙醇的转化率为100%。

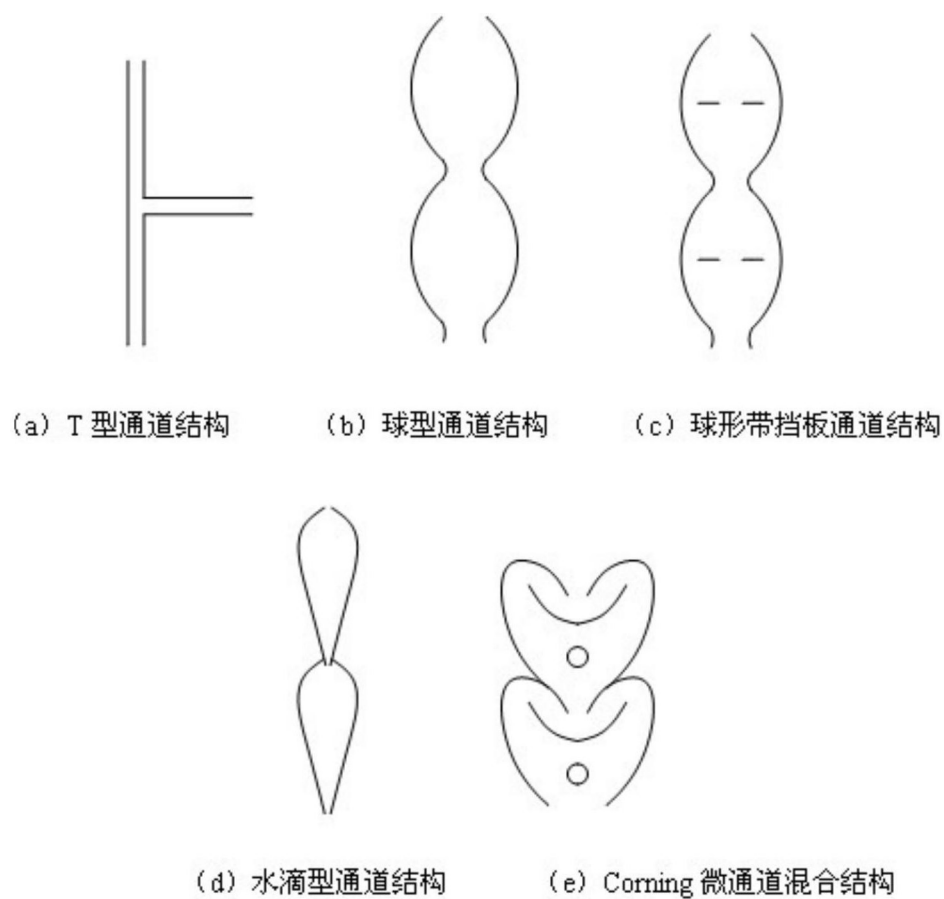


图1

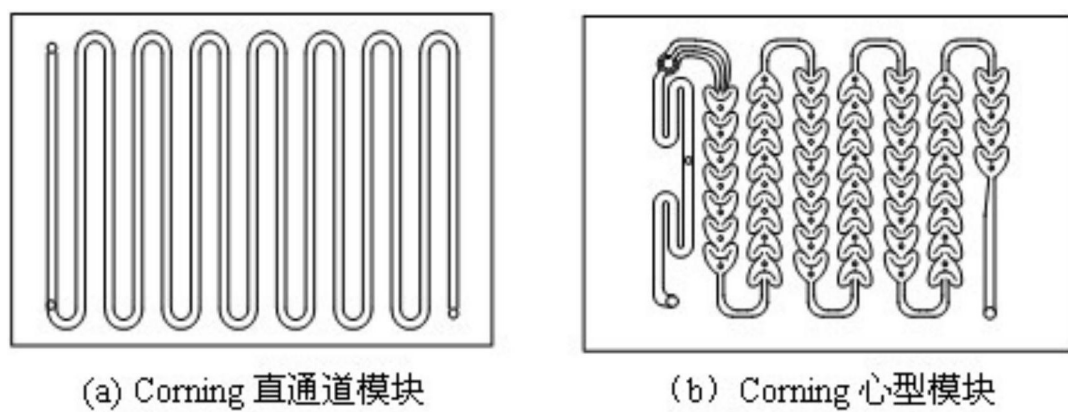


图2

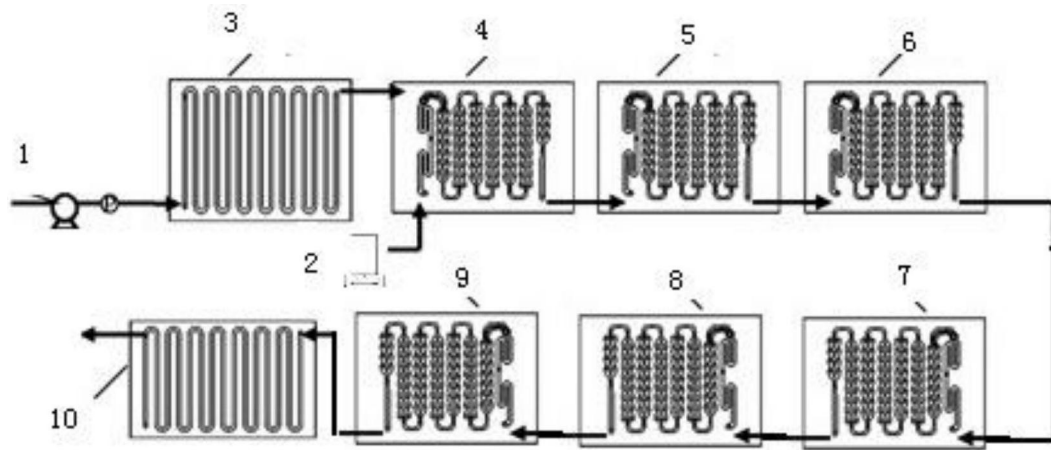


图3