



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103896716 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 09

(21) 申请号 201410152702. 1

(22) 申请日 2014. 04. 16

(73) 专利权人 重庆高策科技发展有限公司  
地址 409800 重庆市酉阳县板溪镇金园大道  
58 号 A-658 地块(重庆桃花源经济园  
区)

(72) 发明人 潘和平 文学锋

(74) 专利代理机构 北京同恒源知识产权代理有  
限公司 11275

代理人 赵荣之

(56) 对比文件

CN 101372336 A, 2009. 02. 25, 说明书第 1-7  
页.

CN 102718623 A, 2012. 10. 10, 说明书第 1-5  
页.

CN 102816046 A, 2012. 12. 12, 说明书第 1-4  
页.

审查员 高虎

(51) Int. Cl.

C07C 17/26(2006. 01)

C07C 17/16(2006. 01)

C07C 21/12(2006. 01)

C07C 19/03(2006. 01)

C01B 33/107(2006. 01)

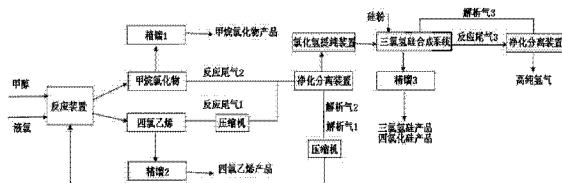
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一体化生产四氯乙烯、甲烷氯化物和三氯氢硅的方法

(57) 摘要

本发明公开了一体化生产四氯乙烯、甲烷氯化物和三氯氢硅的方法,包括:a、按质量比 1:4~6 取甲醇和液氯制备四氯乙烯;b、分离 a 的反应产物得四氯乙烯、氯化氢和 I 级含氯混合物;c、用 I 级含氯混合物制备甲烷氯化物;d、分离 c 的反应产物得甲烷氯化物、氯化氢和 II 级含氯混合物;e、收集氯化氢与硅粉反应制备三氯氢硅;f 分离 e 的反应产物得到三氯氢硅、四氯化硅、氢气和 III 级含氯混合物;收集四氯乙烯、甲烷氯化物、三氯氢硅得产品。本发明以液氯和甲醇为原材料制备四氯乙烯,反应尾气用于制备甲烷氯化物,且制备四氯乙烯和甲烷氯化物在同一反应装置中进行,无需额外处理制备四氯乙烯所产生的副产物并大幅降低了固定资产投入。



1. 一体化生产四氯乙烯和甲烷氯化物的方法,其特征在于,包括以下步骤:a、按质量比 1:4~6 取甲醇和液氯制备四氯乙烯;b、分离步骤 a 的反应产物得四氯乙烯、氯化氢和 I 级含氯混合物;c、利用步骤 b 的 I 级含氯混合物制备甲烷氯化物;d、分离步骤 c 的反应产物得甲烷氯化物、氯化氢和 II 级含氯混合物;收集步骤 b 的四氯乙烯,步骤 d 的甲烷氯化物得产品,其中:步骤 a 和 c 在同一反应装置中进行。

2. 根据权利要求 1 所述一体化生产四氯乙烯和甲烷氯化物的方法,其特征在于:步骤 a 反应温度为 500-600℃,压力为 0.7-0.9MpaG。

3. 根据权利要求 1 所述一体化生产四氯乙烯和甲烷氯化物的方法,其特征在于:步骤 c 反应温度为 380-420℃,压力为 0.6-0.8MpaG。

4. 根据权利要求 1 所述一体化生产四氯乙烯和甲烷氯化物的方法,其特征在于:所述 II 级含氯混合物返回步骤 c 制备甲烷氯化物。

5. 一体化生产四氯乙烯、甲烷氯化物和三氯氢硅的方法,其特征在于,包括以下步骤:a、按质量比 1:4~6 取甲醇和液氯制备四氯乙烯;b、分离步骤 a 的反应产物得四氯乙烯、氯化氢和 I 级含氯混合物;c、利用步骤 b 的 I 级含氯混合物制备甲烷氯化物;d、分离步骤 c 的反应产物得甲烷氯化物、氯化氢和 II 级含氯混合物;e、收集步骤 b 和 d 的氯化氢与硅粉反应制备三氯氢硅;f 分离步骤 e 的反应产得到三氯氢硅、四氯化硅、氢气和 III 级含氯混合物;收集步骤 b 的四氯乙烯,步骤 d 的甲烷氯化物,步骤 f 的三氯氢硅得产品,其中,步骤 a 和 c 在同一反应装置中进行。

6. 根据权利要求 5 所述一体化生产四氯乙烯、甲烷氯化物和三氯氢硅的方法,其特征在于:所述 III 级含氯混合物返回步骤 e 制备三氯氢硅。

7. 根据权利要求 5 所述一体化生产四氯乙烯、甲烷氯化物和三氯氢硅的方法,其特征在于:步骤 a 反应温度为 500-600℃,压力为 0.7-0.9MpaG,步骤 c 反应温度为 380-420℃,压力为 0.6-0.8MpaG。

8. 根据权利要求 5 所述一体化生产四氯乙烯、甲烷氯化物和三氯氢硅的方法,其特征在于:步骤 b 和 d 采用变压吸附的方式分离氯化氢和含氯混合物。

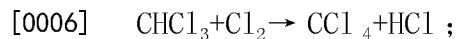
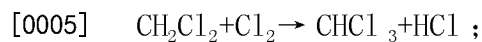
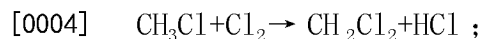
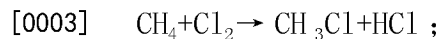
## 一体化生产四氯乙烯、甲烷氯化物和三氯氢硅的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于有机卤化物制备领域,涉及一种生产四氯乙烯、甲烷氯化物和三氯氢硅的方法,特别涉及一种一体化生产四氯乙烯、甲烷氯化物和三氯氢硅的方法。

### 背景技术

[0002] 氯甲烷的生产方法主要包括甲烷氯化法和甲醇法,甲烷氯化法以甲烷和氯气为原料,在光或热的引发下发生氯化反应,其反应过程如下:



[0007] 该方法所得产品为上述四种氯化物的混合物,经过冷却、水洗(脱氯化氢)、碱洗、干燥、冷凝,然后送至分离器进行分离后可以得到四种产物。

[0008] 甲醇法以甲醇和氯化氢为原料在液相或气相条件进行反应,该过程反应式为: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ ,甲醇法可进一步分为液相法或气相法:

[0009] 1、液相反应时,将甲醇蒸气和氯化氢通入氯化锌水溶液中,在  $100 \sim 150^\circ\text{C}$  下进行反应生成气态一氯甲烷,产物经水洗、冷却、干燥、压缩冷凝等后处理即得产品。

[0010] 2、气相是指在氧化铝作催化剂(见固体酸催化剂)作用下,甲醇蒸气和氯化氢在  $300 \sim 350^\circ\text{C}$ 、 $0.3 \sim 0.6\text{MPa}$  下进行。

[0011] 目前,普遍用水回收产物中的氯化氢制成盐酸外卖,或者先使用水吸收制成盐酸再解析干燥回收氯化氢气体。

[0012] 四氯乙烯的生产方法主要有乙炔法、烃或氯代烃制甲烷氯化物混合物并联产四氯乙烯、氧氯化法、热氯化法。

[0013] 乙炔法:以乙炔与氯按一定摩尔比,鼓泡通过以无水三氯化铁为催化剂和四氯乙烯为液相介质的气液反应器,在大约  $85^\circ\text{C}$  温度下进行加成反应生产四氯乙烯,经脱氯化氢制得三氯乙烯,再经氯化生产五氯乙烯,然后再利用碱脱氯化氢后得四氯乙烯。反应副产氯化氢变成没有多大利用价值的无机盐与少量有机物的混合物。

[0014] 氯代烃制甲烷氯化物混合物并联产四氯乙烯法:采用 C2 或 C3 烃或氯代为原料,在  $500 \sim 700^\circ\text{C}$ ,生产甲烷氯化物混合物和四氯乙烯。从反应器流出的生成物进入急冷塔,包括有氯及副产氯化氢的气体自塔顶逸出,至分离收系统,得到副产品盐酸。

[0015] 氧氯化法:以乙烯和氯加成生成 1,2-二氯乙烷,使用含有金属氯化物的催化剂,在反应温度  $365^\circ\text{C}$  条件下,以二氯乙烷,氯气、空气或氯化氢以及循环使用的烃类氯化物为原料,在特殊设计的流化床反应器中反应。可生成三氯乙烯和四氯乙烯或二者混合物。由于采用了氧氯化工艺,可以避免氯化反应通常要生成的大量氯化氢。

[0016] 热氯化法:二氯乙烷在稍高于大气压的条件下,不用催化剂,在  $340 \sim 385^\circ\text{C}$  的高温下氯化,生成不同比例的三氯乙烯和四氯乙烯,同时副产氯化氢。

[0017] 综上所述,甲烷氯化物和四氯乙烯生产中或多或少要产生 HCl,目前普遍采用水洗吸收副产盐酸的方法回收副产的氯化氢;这种方法得到的是 HCl 的溶液,若要得到 HCl 气体,则需解析盐酸以分离盐酸溶液中的氯化氢,从而导致工艺流程长、占地大、投资大、运行成本高、污染重等问题。

[0018] 进一步的,现有技术中四氯乙烯、甲烷氯化物和三氯氢硅制备系统总是独立存在的,不成系统,各厂区必须绞尽脑汁解决制备四氯乙烯、甲烷氯化物和三氯氢硅过程中所产生的除 HCl 外的其他副产物;这种分散的四氯乙烯、甲烷氯化物和三氯氢硅的方法不仅固定资产投资重复,而且运营成本高,严重降低了产品的市场竞争力。

## 发明内容

[0019] 有鉴于此,本发明的目的在于提供一种一体化生产四氯乙烯和甲烷氯化物的方法以及一种一体化生产四氯乙烯、甲烷氯化物和三氯氢硅的方法。

[0020] 为达到上述目的,本发明提供如下技术方案:一体化生产四氯乙烯和甲烷氯化物的方法,包括以下步骤:a、按质量比 1:4~6 取甲醇和液氯制备四氯乙烯;b、分离步骤 a 的反应产物得四氯乙烯、氯化氢和 I 级含氯混合物;c、利用步骤 b 的 I 级含氯混合物制备甲烷氯化物;d、分离步骤 c 的反应产物得甲烷氯化物、氯化氢和 II 级含氯混合物;收集步骤 b 的四氯乙烯,步骤 d 的甲烷氯化物得产品。

[0021] 作为本发明一体化生产四氯乙烯和甲烷氯化物方法的优选,步骤 a 反应温度为 500-600℃,压力为 0.7-0.9MpaG。

[0022] 作为本发明一体化生产四氯乙烯和甲烷氯化物方法的优选,步骤 c 反应温度为 380-420℃,压力为 0.6-0.8MpaG。

[0023] 作为本发明一体化生产四氯乙烯和甲烷氯化物方法的优选,步骤 a 和 c 在同一反应装置中进行。

[0024] 作为本发明一体化生产四氯乙烯和甲烷氯化物方法的优选,所述 II 级含氯混合物返回步骤 c 制备甲烷氯化物。

[0025] 本发明一体化生产四氯乙烯、甲烷氯化物和三氯氢硅的方法,其特征在于,包括以下步骤:a、按质量比 1:4~6 取甲醇和液氯制备四氯乙烯;b、分离步骤 a 的反应产物得四氯乙烯、氯化氢和 I 级含氯混合物;c、利用步骤 b 的 I 级含氯混合物制备甲烷氯化物;d、分离步骤 c 的反应产物得甲烷氯化物、氯化氢和 II 级含氯混合物;e、收集步骤 b 和 d 的氯化氢与硅粉反应制备三氯氢硅;f 分离步骤 e 的反应产得到三氯氢硅、四氯化硅、氢气和 III 级含氯混合物;收集步骤 b 的四氯乙烯,步骤 d 的甲烷氯化物,步骤 f 的三氯氢硅得产品。

[0026] 作为本发明一体化生产四氯乙烯、甲烷氯化物和三氯氢硅方法的优选,所述 III 级含氯混合物返回步骤 e 制备三氯氢硅。

[0027] 作为本发明一体化生产四氯乙烯、甲烷氯化物和三氯氢硅方法的优选,步骤 a 反应温度为 500-600℃,压力为 0.7-0.9MpaG,步骤 c 反应温度为 380-420℃,压力为 0.6-0.8MpaG。

[0028] 作为本发明一体化生产四氯乙烯、甲烷氯化物和三氯氢硅方法的优选,步骤 a 和 c 在同一反应装置中进行。

[0029] 作为本发明一体化生产四氯乙烯、甲烷氯化物和三氯氢硅方法的优选,步骤 b 和 d

采用变压吸附的方式分离氯化氢和含氯混合物。

[0030] 本发明的有益效果在于：本发明一体化生产四氯乙烯、甲烷氯化物和三氯氢硅方法中利用液氯和甲醇为原材料制备四氯乙烯，制备甲烷氯化物所用原材料为制备四氯乙烯的排放尾气，避免处理生产四氯乙烯过程中所产生的尾气的步骤，大幅降低了生产成本；本发明一体化生产四氯乙烯、甲烷氯化物和三氯氢硅方法中制备四氯乙烯和甲烷氯化物在同一个反应装置中进行，只需要调节反应条件即可制得不同产物，大幅降低了固定资产投资；本发明一体化生产四氯乙烯、甲烷氯化物和三氯氢硅方法中制备甲烷氯化物所产生的尾气经分离后返回反应器制备甲烷氯化物，可以提高原料利用率；本发明一体化生产四氯乙烯、甲烷氯化物和三氯氢硅方法中制备四氯乙烯和甲烷氯化物所产生的氯化氢经分离后与硅反应用于制备三氯氢硅，避免了传统水洗吸收高成本、高投入的缺点，有效解决了氯化氢尾气回收利用的问题，这在目前氯化氢产能过剩的背景下具有特殊的意义。

### 附图说明

[0031] 为了使本发明的目的、技术方案和有益效果更加清楚，本发明提供如下附图进行说明：

[0032] 图 1 为实施例 1 的工艺流程图。

### 具体实施方式

[0033] 以下实施例将公开一种一体化生产四氯乙烯、甲烷氯化物和三氯氢硅的方法，包括：四氯乙烯制备步骤（I 级反应）、甲烷氯化物制备步骤（II 级反应）和三氯氢硅制备步骤（III 级反应）；其中，I 级反应的原材料为甲醇和液氯，其质量比为 1:4 ~ 6；II 级反应的原材料为 I 级反应所得的 I 级含氯混合物，III 级反应的原材料为硅粉和 I、II 级反应得到的氯化氢。

[0034] 以下实施例中，I 级反应温度为 500-600℃，压力为 0.7-0.9MpaG；II 级反应温度为 380-420℃，压力为 0.6-0.8MpaG；III 级反应 280-320℃，压力为 0.3-0.6MpaG。

[0035] 以下实施例中，I 级反应和 II 级反应在相同的反应装置中进行，四氯乙烯制备步骤所得产物经分离得到四氯乙烯、氯化氢、I 级含氯混合物（主要成份为氯气和一氯甲烷、二氯甲烷）和少量杂质排残物；四氯乙烯经精馏提纯得四氯乙烯成品，杂质排残物排出系统，氯化氢和 I 级含氯混合物留存备用，待 I 级反应结束后将 I 级含氯混合物通入该反应装置，调整反应条件制备甲烷氯化物。

[0036] 以下实施例中，II 级反应所得产物经过分离得到甲烷氯化物、氯化氢、II 级含氯混合物（主要成份为氯化氢、一氯甲烷）和少量杂质排残物，甲烷氯化物经精馏提纯得成品，杂质排残物排出系统，氯化氢留存备用，II 级含氯混合物返回反应装置继续制备甲烷氯化物。

[0037] 以下实施例中，I 级反应和 II 级反应所收集的氯化氢经过精馏提纯后进入 III 级反应——与硅粉反应制备三氯氢硅。III 级反应所得产物经过分离后得到三氯氢硅、四氯化硅、氢气和 III 级含氯混合物（主要成份为氢气、二氯二氢硅），III 级含氯混合物返回 III 级反应继续制备三氯氢硅。

[0038] 需要特别说明的是，本发明中 I、II、III 级反应并非必须同时存在，也可根据需要

只生产四氯乙烯和甲烷氯化物,此时即为一体化生产四氯乙烯和甲烷氯化物的方法。

[0039] 下面将结合附图,对本发明的优选实施例进行详细的描述。

[0040] 实施例 1:

[0041] 本实施例一体化生产四氯乙烯、甲烷氯化物和三氯氢硅的方法如图 1 所示,详细过程如下:甲醇和液氯按照质量比为 1:4-1:6 在 500-600℃,0.7-0.9MpaG 条件下在反应器中反应生成含四氯乙烯的混合物,分离其中的四氯乙烯并精馏(精馏 2)得到四氯乙烯产品;剩余的反应尾气 1 在压缩机的作用下进入净化分离装置(变压吸附装置),在该装置的作用下,反应尾气 1 中除氯化氢以外的其余含氯组分(I 级含氯混合物)被净化分离装置吸附;当四氯乙烯制备完成后,解析分离装置吸附的含氯组分得解析气 1(I 级含氯混合物),解析气 1 在压缩机的作用下返回反应器,在 380-420℃,0.6-0.8MpaG 条件下反应生成含甲烷氯化物的混合物,分离其中的甲烷氯化物并精馏(精馏 1)得到甲烷氯化物产品;剩余的反应尾气 2 进入净化分离装置,在该装置的作用下,反应尾气 2 中除氯化氢以外的其余含氯组分被净化分离装置吸附;当变压吸附装置吸附饱和后,解析分离装置吸附的含氯组分得解析气 2(II 级含氯混合物),解析气 2 在压缩机的作用下返回反应器继续制备甲烷氯化物;上述步骤所得氯化氢进入氯化氢提纯装置后与硅粉反应生成含三氯氢硅的混合产物,分离其中的三氯氢硅和四氯化硅并精馏(精馏 3)得到三氯氢硅和四氯化硅产品,剩余的反应尾气 3 进入净化分离装置 1,在该装置的作用下,反应尾气 3 中除氢气以外的其余含氯组分(III 级含氯混合物)被净化分离装置 1 吸附;当变压吸附装置吸附饱和后,解析分离装置吸附的含氯组分得解析气 3,将解析气 3 返回三氯氢硅合成系统继续制备三氯氢硅。

[0042] 经测验,本实施例一体化生产四氯乙烯、甲烷氯化物和三氯氢硅的方法所取得的效果如下:

[0043] 原材料消耗基本接近理论值,碳、氯、氢元素得到了充分利用。比如生产 1 吨四氯乙烯可副产甲烷氯化物 0.75 吨、副产三氯氢硅 1.25 吨、氢气 280Nm<sup>3</sup>,消耗甲醇 0.6 吨、氯气 2.5 吨。产品质量达到国家相关标准。

[0044] 实施例 2:

[0045] 本实施例与实施例 1 的区别在于,本实施例制备四氯乙烯时甲醇和液氯按照质量比为 1:4,反应温度为 500℃,反应压力为 0.9MpaG;制备甲烷氯化物时温度为 420℃,应压力为 0.6MpaG。

[0046] 实施例 3:

[0047] 本实施例与实施例 1 的区别在于,本实施例制备四氯乙烯时甲醇和液氯按照质量比为 1:6,反应温度为 600℃,反应压力为 0.7MpaG;制备甲烷氯化物时温度为 380℃,应压力为 0.8MpaG。

[0048] 实施例 4:

[0049] 本实施例与实施例 1 的区别在于,本实施例没有制备利用氯化氢和硅粉制备三氯氢硅的步骤,制备四氯乙烯和甲烷氯化物所产生的氯化氢收集后留存备用。

[0050] 上述实施例中一制备甲烷氯化物所用原材料为制备产四氯乙烯的排放尾气,从而避免处理生产四氯乙烯过程中所产生的尾气的步骤,大幅降低了生产成本;上述实施例中制备四氯乙烯和甲烷氯化物在同一个反应装置中进行,只需要调节反应条件即可制得不同产物,大幅降低了固定资产投入;上述实施例中制备甲烷氯化物所产生的尾气经分离后返

回反应器制备甲烷氯化物,可以提高原料利用率;上述实施例中制备四氯乙烯和甲烷氯化物所产生的氯化氢经分离后与硅反应用于制备三氯氢硅,避免了传统水洗吸收高成本,高投入的缺点,有效解决了氯化氢尾气回收利用的问题,这在目前氯化氢产能过剩的背景下具有特殊的意义。

[0051] 最后说明的是,以上优选实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制,尽管通过上述优选实施例已经对本发明进行了详细的描述,但本领域技术人员应当理解,可以在形式上和细节上对其作出各种各样的改变,而不偏离本发明权利要求书所限定的范围。

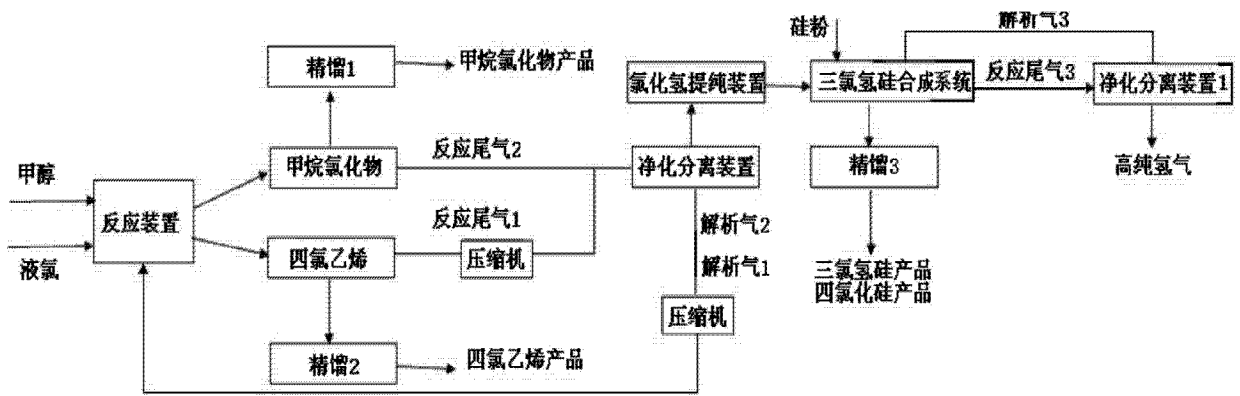


图 1