



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102718623 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 10

(21) 申请号 201210243306. 0

(22) 申请日 2012. 07. 13

(71) 申请人 自贡鸿鹤化工股份有限公司

地址 643000 四川省自贡市鸿鹤路 43 号

(72) 发明人 黄泽华 赵正东 罗怀云 何艳芳

(74) 专利代理机构 北京金富邦专利事务所有限

责任公司 11014

代理人 揭玉斌

(51) Int. Cl.

C07C 19/03(2006. 01)

C07C 17/16(2006. 01)

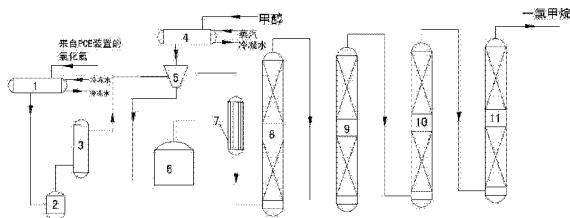
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种利用四氯乙烯装置副产物氯化氢生产一氯甲烷的方法

(57) 摘要

本发明提供一种利用四氯乙烯装置副产物氯化氢生产一氯甲烷的方法。其包括:(a) 将呈气态的原料四氯乙烯装置副产物氯化氢经冷凝,然后分离掉液相杂质,得气相氯化氢,其中冷凝出口温度为 40℃;(b) 将步骤(a)中提纯得到的氯化氢加热到 100℃-120℃,与来自甲醇蒸发器(4)的 100℃-120℃的甲醇以体积比为 1.2:1 的比例混合后引入反应器(6),并在浓度为 50%-80% 的氯化锌溶液条件下进行反应生成一氯甲烷,(c) 将步骤(b)中所得的反应气相组分迅速地移出反应器(6),再依次经过冷凝、水洗、碱液中和、硫酸干燥、压缩、精馏塔(11)。本发明高效简洁、充分利用氯资源。



1. 一种利用四氯乙烯装置副产物氯化氢生产一氯甲烷的方法,包括:

(a) 提纯四氯乙烯装置副产物氯化氢:将呈气态的原料四氯乙烯装置副产物氯化氢经过第一冷凝器(1)冷凝,然后进入汽液分离器(2)中分离掉液相杂质,得气相氯化氢,其中所述第一冷凝器(1)出口温度为 40℃;

(b) 制备一氯甲烷:将步骤(a)中提纯得到的所述氯化氢采用加热器(3)加热到 100℃ -120℃,与来自甲醇蒸发器(4)的 100℃ -120℃的甲醇通过混合装置(5)以体积比为 1.2:1 的比例混合后引入反应器(6),并在浓度为 50%-80%的氯化锌溶液条件下进行反应生成一氯甲烷,所述氯化锌溶液的添加量为所述反应器(6)容积的 50%-80%,所述反应温度为 110℃ -130℃,表压为 0.01Mpa -0.03Mpa,停留时间为 15s -40s;

(c) 精制:将步骤(b)中所得的反应气相组分迅速地移出所述反应器(6),再依次经过第二冷凝器(7)冷凝、水洗塔(8)水洗、碱洗塔(9)碱液中和、酸洗塔(10)硫酸干燥、压缩、精馏塔(11)。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述原料四氯乙烯装置副产物氯化氢的温度为 170℃。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述步骤(a)中得到的所述氯化氢的纯度为 99.9%。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其中在所述汽液分离器(2)中的所述气相氯化氢的流速为 0.1m/s -0.3m/s。

5. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述汽液分离器(2)的长径比为 2-4。

一种利用四氯乙烯装置副产物氯化氢生产一氯甲烷的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种一氯甲烷的制备方法,具体涉及一种利用四氯乙烯装置副产氯化氢生产一氯甲烷的方法。

背景技术

[0002] 一氯甲烷在工业上用途极其广泛,主要用于合成有机硅、二氯甲烷、三氯甲烷、四氯乙烯、甲基纤维素、制药等领域。

[0003] 一氯甲烷还可作为合成甲烷氯化物、有机硅和四氯乙烯的原料,目前昊华鸿鹤化工有限责任公司和浙江衢化氟化学有限公司建有以一氯甲烷、氯气、四氯化碳为原料合成四氯乙烯的工业化装置。由于 HCFC-22 (二氟一氯甲烷)同样作为消耗臭氧层物质,从 2013 年起将逐步淘汰和限制用于制冷剂,因此新型制冷剂原料 HFC-125 (五氟乙烷)目前在欧美等发达国家的需求处于逐渐上升的阶段,四氯乙烯作为合成 HFC-125 的重要原料,目前的需求趋于旺盛,市场前景好。作为合成四氯乙烯的原料一氯甲烷,将更加被行业内企业关注。

[0004] 并且,目前的甲烷氯化物(二氯甲烷和三氯甲烷)和有机硅产能逐年递增,原料一氯甲烷的质量和经济技术指标也将更加被行业内关注。

[0005] 中国专利 CN102019157A 中提到了以氯化铵和甲醇催化合成一氯甲烷和氨的方法,其经过气固分离、反应、分离得到一氯甲烷,但该专利技术目前尚没投入工业化应用,其技术的成熟程度有待时间的检验。

[0006] 中国专利 CN101921166A 提到了用四氯化碳和甲醇制备一氯甲烷的液相法生产工艺。该方法以甲醇、四氯化碳、氯化氢为原料合成一氯甲烷,采用液相催化技术,反应温度在 110-180℃ 之间,压力维持 0.1-0.30MPa,反应器出口混合物经过冷凝、气液分离、水碱洗、干燥、压缩冷凝后制得一氯甲烷。该方法存在催化剂寿命短,装置腐蚀严重等问题。

[0007] 中国专利 CN101440015 公开了一种以稀盐酸和甲醇为原料生产一氯甲烷的方法,质量浓度为 15-22% 的稀盐酸和 40-52% 的氯化钙溶液经混合器混合后进入盐酸解析塔,在氯化钙的破沸作用下,盐酸溶液打破共沸点,氯化氢气体从解析塔塔顶逸出,稀氯化钙溶液在 125-145℃ 和 0.02-0.1MPa 下脱除水分;压缩后的氯化氢气体和汽化后的甲醇经过加热器加热后进入反应器,在反应器内反应生成一氯甲烷、甲烷、氯乙烷、二氯甲烷的混合物;生成的混合物进入激冷器,经激冷分离后,气相进入硫酸干燥系统,压缩后制得一氯甲烷。该方法的优点是可以利用浓度较低的盐酸和甲醇合成一氯甲烷,缺点是合成的一氯甲烷品质低,纯度仅为 99.84%,不适合用于下游有机硅和甲烷氯化物的原料,难于在市场进行销售。

[0008] 中国专利 CN1347862A 公开了一种在高效活性催化剂存在下,摩尔比为 1 : 1.02 ~ 1.1,加热至 200℃ 以上的甲醇与氯化氢进入反应器内反应,反应温度为 240℃ ~ 300℃,反应压力为 0 ~ 0.5MpaG,反应时间为 4 ~ 6 秒,生成的一氯甲烷和未转化的无水氯化氢经水洗、碱洗及硫酸干燥制得一氯甲烷。该方法甲醇的转化率大于 98%,一

氯甲烷选择性大于 98%，催化剂的使用寿命在 7500 至 8400 小时。该方法的特点是转化率高、选择性好，但缺点是催化剂寿命有限，一年需更换一次，目前国产催化剂使用周期短，能满足长周期使用的催化剂需从美国斯托夫等公司进口，购买催化剂的费用高，采购周期长。同时该工艺需将原料氯化氢和甲醇加热到 200℃ 以上，需要配套导热油系统，增加了设备投资和运行费用。

[0009] 中国专利 CN1686981A 公布了一种在活性催化剂存在条件下，以氯化氢和甲醇为原料，反应温度在 260-320℃ 之间，反应压力 0.2-0.6MpaG 之间，气相反应生成一氯甲烷和水，经过急冷、硫酸干燥、压缩冷凝制得一氯甲烷。该方法的优点是转化率高，但是存在气相反应器材质要求高，对设备腐蚀大，反应器温度高导致温差应力容易损坏附属部件，同时存在催化剂容易积碳导致使用寿命短，且由于没有水洗和碱洗工序，容易造成一氯甲烷与冷凝工序中的设备腐蚀大，增加了设备维修成本。

[0010] 中国专利 CN 1515528A 公布了一种液相催化法加压生产一氯甲烷的新工艺，该方法将氯化氢和甲醇按比例混合后，在装有催化剂的釜式反应器中，在反应压力为 0.05-0.25Mpa，反应温度为 140-170℃ 的条件下合成一氯甲烷，同时利用泵将参与反应的物料实现体外循环，延长反应釜的使用寿命。反应后的物料经过酸 / 水洗，浓硫酸洗涤、压缩冷凝后得到液体一氯甲烷产品。该方法的优点是转化率高，催化剂容易获得且价格低廉，缺点是该方法反应压力高，最高达到了 0.25Mpa，对设备要求高，同时该方法增加了脱醇塔，从而，增加了固定投资和运行成本。同时该方法对催化剂氯化锌溶液的浓度和添加量没有明确记载范围，不利于指导生产，且该方法的反应温度过高，最高达到了 170℃，目前国内的衬里非金属设备和管道难以满足高达 170℃ 的要求，需要从国外进口衬里设备和管道或者采用搪瓷设备和管道，而进口国外进口衬里设备和管道或者采用搪瓷设备和管道采购费用为常规衬里设备的 4-5 倍。

[0011] 因此，需要提供一种利用四氯乙烯装置副产物氯化氢生产一氯甲烷的方法以解决上述问题。

发明内容

[0012] 本发明的目的是提供一种可实现大规模工业化合优质一氯甲烷的方法，而且其中的原料来自四氯乙烯装置副产的氯化氢。

[0013] 为实现本发明的上述发明目的，本发明采用了下述技术方案。

[0014] 本发明的一种利用四氯乙烯装置副产氯化氢生产一氯甲烷的方法，包括：

[0015] (a) 提纯四氯乙烯装置副产物氯化氢：将呈气态的四氯乙烯装置副产物氯化氢经过第一冷凝器 1 冷凝，然后进入汽液分离器 2 中分离掉液相杂质，得气相氯化氢，其中所述第一冷凝器 1 出口温度为 40℃；

[0016] (b) 制备一氯甲烷：将步骤(a)中提纯得到的氯化氢采用加热器 3 加热到 100℃ -120℃，与来自甲醇蒸发器 4 的 100℃ -120℃ 的甲醇通过混合装置 5 以体积比为 1.2:1 的比例混合后引入反应器 6，并在浓度为 50-80% 的氯化锌溶液条件下进行反应生成一氯甲烷，所述氯化锌溶液的添加量为所述反应器 6 容积的 50-80%，所述反应温度为 110℃ -130℃，压力为 0.01Mpa -0.03Mpa (表压)，停留时间为 15-40s；

[0017] (c) 精制：将步骤(b)中所得的反应气相组分迅速地移出所述反应器 6，再依次经

过第二冷凝器 7 冷凝、水洗塔 8 水洗、碱洗塔 9 碱液中和、酸洗塔 10 硫酸干燥、压缩、精馏塔 11, 得到一氯甲烷。

[0018] 本发明公开的利用四氯乙烯装置副产物氯化氢生产一氯甲烷的工业化制造方法, 是将四氯乙烯装置副产氯化氢经过精制脱出杂质后作为原料和甲醇混合进入反应器 6 生产一氯甲烷。其中原料四氯乙烯装置副产物氯化氢的温度为 170℃。

[0019] 影响反应的几大重要因素是: 氯化氢纯度、氯化氢中的杂质、氯化氢与甲醇的比例、反应器温度、催化剂浓度、反应压力、反应停留时间。

[0020] 来自四氯乙烯装置的副产物氯化氢含有杂质, 该杂质主要为有机氯化物, 如四氯化碳和四氯乙烯等, 四氯化碳和四氯乙烯在高温下将和水发生化学反应水解成甲醛和甲酸等杂质影响一氯甲烷产品质量, 这些杂质的存在对反应产生影响, 占用了反应器的体积, 使反应器的能力不能得到充分的发挥。

[0021] 本发明的步骤(a)中的汽液分离器 2 必须保证足够的分离空间以分离掉液态有机物, 同时工艺气体在汽液分离器 2 中的流速不应过高, 气体在汽液分离器 2 中的流速控制在 0.1-0.3m/s 之间为宜。汽液分离器 2 的长径比在 2-4 之间为宜, 长径比越大越有利于分离, 但增加长径比将增加设备投资。汽液分离器 2 的体积可根据分离任务视情况而定。经过步骤(a)的处理, 可得到高纯度的氯化氢, 氯化氢的纯度达到 99.9% 以上。

[0022] 氯化氢与甲醇的体积比越大越有利于将甲醇反应完全, 但是体积比越大对设备的利用率越低, 最佳的体积比为 1.2:1。

[0023] 反应温度的高低可决定甲醇的转化率、选择性。反应温度过低, 甲醇的转化率低, 反应速率慢, 甲醇还没充分反应就被带出反应器 6; 反应温度过高, 生成的副产物二甲醚也就更多。

[0024] 催化剂浓度和催化剂高度同样会影响一氯甲烷的生成。催化剂氯化锌溶液的添加量仅仅与催化剂在反应器中的高度有关, 与参与反应的氯化氢和甲醇的量没有必然的联系。催化剂浓度不能过低, 否则甲醇的转化率过低导致甲醇不能及时和氯化氢反应就被移出反应器。催化剂浓度过高则容易导致结晶, 催化剂高度还主要影响反应的有效停留时间。

[0025] 反应压力过高, 在工业上对反应器的材质和相关组件要求大, 将增加固定资产投资, 反应压力控制在 0.01-0.03Mpa (表压) 为较佳范围。

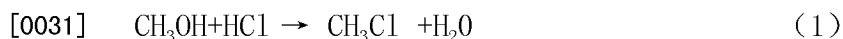
[0026] 在反应器 6 的尺寸被确定的前提下, 停留时间是由投入到反应器 6 的甲醇和氯化氢的流量决定, 根据投入到反应器 6 中的甲醇和氯化氢的流量控制停留时间为 15-40 秒为较佳的工艺条件。

[0027] 反应器 6 出口组分中主要组分为一氯甲烷和水, 同时含有少量甲醇、氯化氢、副产物二甲醚。反应器 6 出口的气相组分经过冷凝、水洗塔水洗、碱洗塔碱洗、硫酸洗涤塔洗涤, 再经加压和冷凝后可得到纯度为 99.99% 的高品质一氯甲烷。

[0028] 水洗塔 8 的水洗是为了用水吸收掉未反应完全的氯化氢, 氯化氢被水吸收后形成 28% 的盐酸, 碱液中和单元利用碱液除去粗一氯甲烷中的少量氯化氢, 硫酸干燥单元利用 98% 硫酸将一氯甲烷(气相)中的水分干燥至 10PPm 以内。

[0029] 使用本方法, 甲醇的转化率大于 99%, 一氯甲烷选择性大于 98.5%, 催化剂使用寿命可达到 5 年以上。

[0030] 反应机理按如下进行:



[0033] 主反应为(1),反应(1)为不可逆强放热反应,反应热通过反应器出口气相组分带出,反应(2)为副反应,通过控制催化剂浓度和反应温度可有效控制反应副产物二甲醚的生成。

[0034] 本发明利用四氯乙烯装置副产物氯化氢以工业化规模合成一氯甲烷,合成的一氯甲烷可用于商品销售或用于下游合成二氯甲烷、三氯甲烷、四氯乙烯的原料,本发明提供的技术流程高效简洁,副产物少,反应条件温和,催化剂便宜,并且充分利用了四氯乙烯装置副产的大量氯化氢,有利于氯资源充分利用。

附图说明

[0035] 图1为本发明的利用四氯乙烯装置副产物氯化氢生产一氯甲烷的工艺流程示意图。

[0036] 附图标记

[0037]

1	第一冷凝器	7	第二冷凝器
2	汽液分离器	8	水洗塔
3	加热器	9	碱洗塔
4	甲醇蒸发器	10	酸洗塔
5	混合装置	11	精馏塔
6	反应器		

具体实施方式

[0038] 以下通过典型实施例,对本发明进一步说明,但本发明不局限于所述实施例。

[0039] 本发明的利用四氯乙烯装置副产物氯化氢和甲醇合成一氯甲烷的实施例如下:

[0040] 实施例1

[0041] 将四氯乙烯装置副产物氯化氢 $480\text{Nm}^3/\text{h}$ (170°C) 经过第一冷凝器1冷凝到 40°C 、汽液分离器2分离(流速为 0.3m/s)、加热器3加热到 120°C ,与来自甲醇蒸发器4的甲醇 $400\text{Nm}^3/\text{h}$ (120°C) 通过混合装置5混合后引入反应器6,在氯化锌溶液作为催化剂(催化剂浓度50%,催化剂添加量为反应器6容积的80%)条件下进行反应,反应温度维持在 130°C ,反应压力 0.01Mpa (表压)的条件下反应生成一氯甲烷,参与反应的氯化氢和甲醇在反应器6中的停留时间为40秒。产物为约 $395\text{Nm}^3/\text{h}$ 一氯甲烷,反应混合物被迅速的移出反应器6经过第二冷凝器7冷凝、水洗塔8水洗、碱洗塔9碱液中和、酸洗塔10硫酸干燥、压缩、精馏

塔 11 精馏得纯度为 99.99% 的一氯甲烷。

[0042] 在本实施列 1 的工况下, 甲醇的转化率为 99.2%, 一氯甲烷的选择性为 98.8%。

[0043] 实施例 2

[0044] 四氯乙烯装置副产物氯化氢 $540\text{Nm}^3/\text{h}$ (170°C) 经过第一冷凝器 1 冷凝到 40°C 、汽液分离器 2 分离(流速为 0.1m/s)、加热器 3 加热到 100°C , 与来自甲醇蒸发器 4 的甲醇 $450\text{Nm}^3/\text{h}$ (100°C) 通过混合装置 5 混合后引入反应器 6, 在氯化锌溶液作为催化剂(催化剂浓度 80%, 催化剂添加量为反应器 6 容积的 50%) 条件下进行反应, 反应温度维持在 110°C , 反应压力 0.03Mpa (表压) 的条件下反应生成一氯甲烷, 参与反应的氯化氢和甲醇在反应器 6 中的停留时间为 15 秒。产物为约 $436\text{Nm}^3/\text{h}$ 一氯甲烷, 反应混合物被迅速的移出反应器 6 经过第二冷凝器 7 冷凝、水洗塔 8 水洗、碱洗塔 9 碱液中和、酸洗塔 10 硫酸干燥、压缩、精馏塔 11 精馏得纯度为 99.99% 的一氯甲烷。

[0045] 在本实施列 2 的工况下, 甲醇的转化率平均值为 99.3%, 一氯甲烷的选择性的平均水平为 98.9%。

[0046] 实施例 3

[0047] 四氯乙烯装置副产物氯化氢 $600\text{Nm}^3/\text{h}$ (170°C) 经过第一冷凝器 1 冷凝到 40°C 、汽液分离器 2 分离(流速为 0.24m/s)、加热器 3 加热到 112°C , 与来自甲醇蒸发器 4 的甲醇 $500\text{Nm}^3/\text{h}$ (110°C) 通过混合装置 5 混合后引入反应器 6, 在氯化锌溶液作为催化剂(催化剂浓度 70%, 催化剂添加量为反应器容积的 68%) 条件下进行反应, 反应温度维持在 125°C , 反应压力 0.02Mpa (表压) 的条件下反应生成一氯甲烷, 参与反应的氯化氢和甲醇在反应器中的停留时间为 32 秒。产物为约 $490\text{Nm}^3/\text{h}$ 一氯甲烷, 反应混合物被迅速的移出反应器 6 经过第二冷凝器 7 冷凝、水洗塔 8 水洗、碱洗塔 9 碱液中和、酸洗塔 10 硫酸干燥、压缩、精馏塔 11 精馏得纯度为 99.99% 的一氯甲烷。

[0048] 在本实施列的工况下, 甲醇的转化率平均值为 99.5%, 一氯甲烷的选择性的平均水平为 99.1%。

[0049] 以上所述, 仅是本发明的较佳实施例而已, 并非是对本发明作其它形式的限制, 任何熟悉本专业的技术人员可能利用上述揭示的技术内容加以变更或改型为等同变化的等效实施例。但是凡是未脱离本发明技术方案内容, 依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与改型, 仍属于本发明技术方案的保护范围。

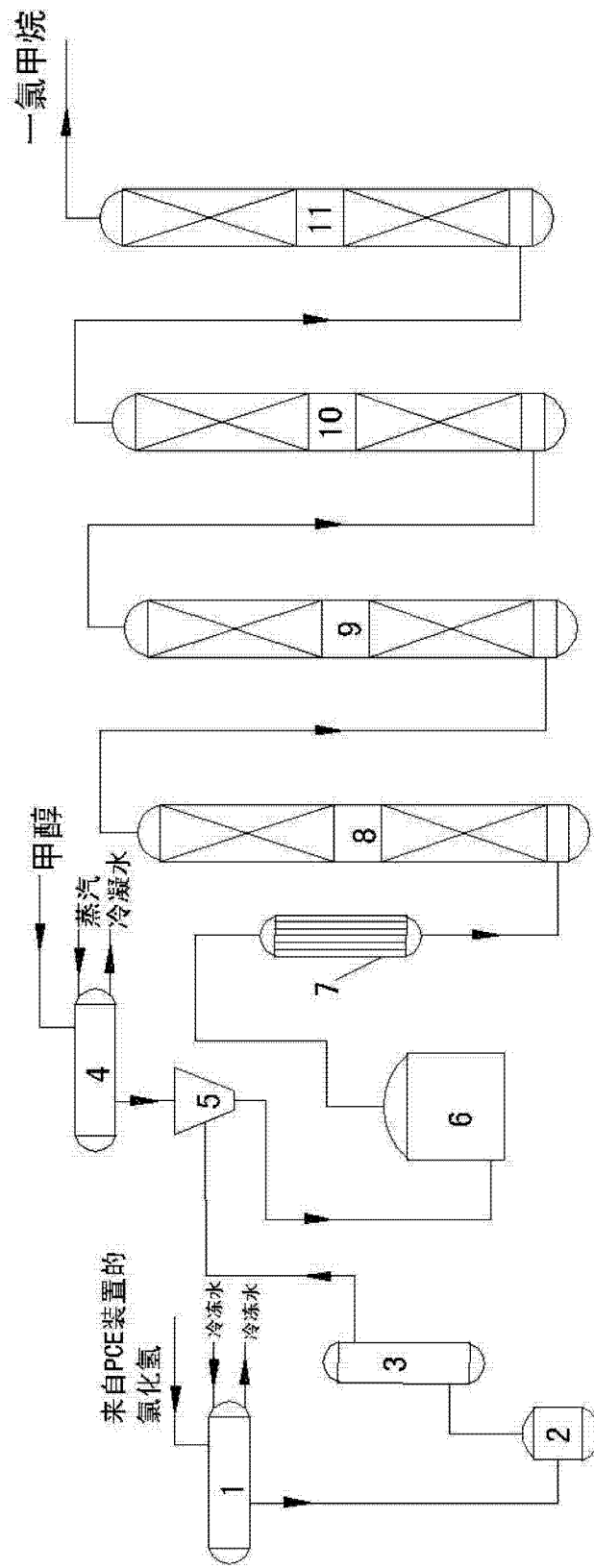


图 1