



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106748794 A

(43)申请公布日 2017.05.31

(21)申请号 201710023311.3

(22)申请日 2017.01.12

(71)申请人 山东德普化工科技有限公司
地址 271200 山东省泰安市新泰市青龙路
小转盘西200米泰丰研发基地

(72)发明人 卢伟 张淑娟 王安华 卢建行
刘长峰

(74)专利代理机构 济南日新专利代理事务所
37224

代理人 刘亚宁

(51)Int.Cl.

C07C 69/96(2006.01)

C07C 68/06(2006.01)

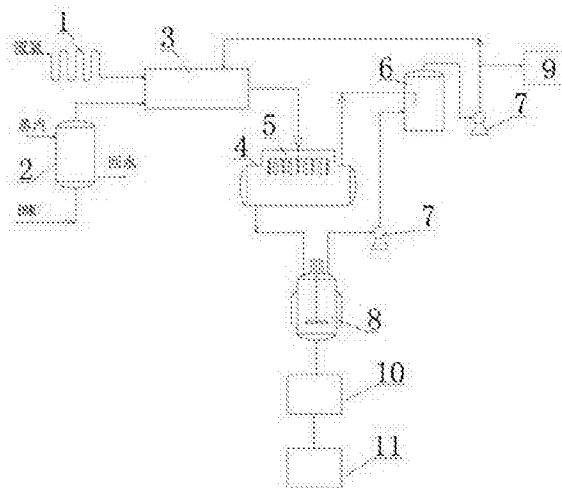
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种二(三氯甲基)碳酸酯的合成装置与方法

(57)摘要

本发明公开了一种二(三氯甲基)碳酸酯的合成装置,包括液氯气化器、碳酸二甲酯汽化器、换热器、列管式反应器、气体储罐、搅拌釜和结片机等。本发明还公开了一种二(三氯甲基)碳酸酯的合成方法:将氯气与汽化后的碳酸二甲酯按摩尔比5~7:1的比例混合,热交换后得到混合气相,进入装填有固体催化剂的列管式反应器,保持反应温度在90~100℃,压力在0.1~0.15Mpa,反应5~10分钟;未反应的氯气回收循环利用;闪蒸,结片成型,即得。本发明的二(三氯甲基)碳酸酯的合成方法,减少了氯气的使用量,减少了反应时间,提高了设备的安全性能,反应效率高,可实现连续反应,大大提高了产品收率和碳酸二甲酯转化率。



1. 一种二(三氯甲基)碳酸酯的合成装置,其特征在于:包括液氯气化器、碳酸二甲酯汽化器、换热器、列管式反应器、气体储罐、搅拌釜和结片机,其中,液氯气化器、碳酸二甲酯汽化器均与换热器连接,换热器通过混合气相分布器与列管式反应器连接,列管式反应器与搅拌釜连接,搅拌釜与结片机连接,气体储罐与列管式反应器连接,气体储罐通过风机与换热器连接,搅拌釜通过风机与气体储罐连接。

2. 根据权利要求1所述的二(三氯甲基)碳酸酯的合成装置,其特征在于:还包括包装机,包装机与结片机连接。

3. 根据权利要求1所述的二(三氯甲基)碳酸酯的合成装置,其特征在于:还包括酸碱吸收装置,酸碱吸收装置与气体储罐连接。

4. 根据权利要求1所述的二(三氯甲基)碳酸酯的合成装置,其特征在于:所述列管式反应器为搪瓷列管式反应器。

5. 一种二(三氯甲基)碳酸酯的合成方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1) 通过蒸汽汽化碳酸二甲酯,温度控制在 $90\sim 105^{\circ}\text{C}$;将液氯气化为氯气;

(2) 将氯气与汽化后的碳酸二甲酯按摩尔比 $5\sim 7:1$ 的比例混合,热交换后得到混合气相,控制混合气相的温度在 $90\sim 100^{\circ}\text{C}$;

(3) 混合气相进入装填有固体催化剂的列管式反应器,在催化剂作用下氯气与碳酸二甲酯进行反应生成液体二(三氯甲基)碳酸酯,保持反应温度在 $90\sim 100^{\circ}\text{C}$,压力在 $0.1\sim 0.15\text{Mpa}$,反应 $5\sim 10$ 分钟;未反应的氯气回收后再次进入步骤(2);

(4) 对上液体二(三氯甲基)碳酸酯进行闪蒸,结片成型,即得二(三氯甲基)碳酸酯。

6. 根据权利要求5所述的二(三氯甲基)碳酸酯的合成方法,其特征在于:所述固体催化剂为氯化铜、氯化锌的混合物,载体为陶瓷。

7. 一种利用权利要求1~4中任一项所述的二(三氯甲基)碳酸酯的合成装置合成二(三氯甲基)碳酸酯的方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1) 将水蒸气和碳酸二甲酯通入碳酸二甲酯汽化器,将碳酸二甲酯汽化,温度控制在 $90\sim 105^{\circ}\text{C}$;将液氯通入液氯气化器,将液氯气化为氯气;

(2) 氯气与汽化后的碳酸二甲酯按摩尔比 $5\sim 7:1$ 的比例进入换热器,热交换后得到混合气相,控制混合气相的温度在 $90\sim 100^{\circ}\text{C}$;

(3) 通过混合气相分布器将混合气相从顶部喷入装填有固体催化剂的列管式反应器,在催化剂作用下氯气与碳酸二甲酯进行反应生成液体二(三氯甲基)碳酸酯,保持反应温度在 $90\sim 100^{\circ}\text{C}$,压力在 $0.1\sim 0.15\text{Mpa}$,反应 $5\sim 10$ 分钟;未反应的氯气以及反应生成的氯化氢气体回收至气体储罐中,经风机再循环进入换热器或/和酸碱吸收装置;

(4) 生成的液体二(三氯甲基)碳酸酯进入搅拌釜闪蒸出氯化氢和未反应的氯气,氯化氢和未反应的氯气回收至气体储罐中,经风机再循环进入换热器或/和酸碱吸收装置;

(5) 闪蒸后的二(三氯甲基)碳酸酯进入结片机结片成型,即得二(三氯甲基)碳酸酯。

8. 根据权利要求7所述的合成二(三氯甲基)碳酸酯的方法,其特征在于:所述固体催化剂为氯化铜、氯化锌的混合物,载体为陶瓷。

一种二(三氯甲基)碳酸酯的合成装置与方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种二(三氯甲基)碳酸酯的合成装置与方法,属于化工技术领域。

背景技术

[0002] 传统的二(三氯甲基)碳酸酯的合成方法主要有溶剂法和本体法两种,因溶剂法所用溶剂为对臭氧层有破坏作用的 CCL_4 ,现已逐步被淘汰。本体法就是碳酸二甲酯/氯气氯化法,该方法是以碳酸二甲酯和氯气为原料,在光、热或引发剂引发下通过氯化反应合成二(三氯甲基)碳酸酯,这种氯化反应是一种自由基链式反应分布进行的,反应的整个过程分为低、中、高温三个阶段,得到的产品几近纯品。其工艺过程是在玻璃反应器里先加入一定量的碳酸二甲酯(DMC),系统保持一定量的微负压,然后从反应器底部通氯气,直至碳酸二甲酯完全转化,通氯气才能结束。但是,该方法工艺过程落后,副产盐酸量大,环境污染压力大,影响了产业发展壮大,具体有以下缺点:

[0003] ①从化学反应式上看,整个反应为氯化取代反应,每生产一吨二(三氯甲基)碳酸酯(BTC)需消耗0.303吨碳酸二甲酯,消耗1.434吨氯气,消耗氯气是碳酸二甲酯的4.7倍。同时,因为二甲酯价格是氯气的8倍左右,所以整个反应为了增加碳酸二甲酯的转化率至接近100%,必须过量的增加氯气的用量,生产实践中,氯气实际用量达到吨产品单耗1.7吨,超理论值0.27吨。

[0004] ②多用的氯气除了被水吸收成为盐酸外,其余的被氢氧化钠吸收成为次氯酸钠,增加了盐酸和次氯酸钠的产量,也增加了氢氧化钠和水的消耗量,也增加了环境污染压力。

[0005] ③盐酸和次氯酸钠虽然为最基础的化学品,但使用单位有限,储存和运输压力都很大,如果产业不匹配,因盐酸库存压力,可能会导致装置减量甚至停产。

[0006] ④反应时间长,一个反应循环至少要5个小时以上,一般为5~7小时,不能实现连续化生产。

[0007] ⑤氯化反应采用易碎的玻璃设备,垫圈采用聚四氟乙烯垫子,很容易泄露。

发明内容

[0008] 针对上述现有技术,本发明提供了一种二(三氯甲基)碳酸酯的合成装置与方法。

[0009] 本发明是通过以下技术方案实现的:

[0010] 一种二(三氯甲基)碳酸酯的合成装置,包括液氯气化器、碳酸二甲酯汽化器、换热器、列管式反应器、气体储罐、搅拌釜和结片机,其中,液氯气化器、碳酸二甲酯汽化器均与换热器连接,换热器通过混合气相分布器与列管式反应器连接,列管式反应器与搅拌釜连接,搅拌釜与结片机连接,气体储罐与列管式反应器连接,气体储罐通过风机与换热器连接,搅拌釜通过风机与气体储罐连接。

[0011] 进一步地,还包括包装机,包装机与结片机连接。

[0012] 进一步地,还包括酸碱吸收装置,酸碱吸收装置与气体储罐连接。

[0013] 优选的,所述列管式反应器为搪瓷列管式反应器。

[0014] 一种二(三氯甲基)碳酸酯的合成方法,包括以下步骤:

[0015] (1) 通过蒸汽汽化碳酸二甲酯,温度控制在90~105℃;将液氯气化为氯气;

[0016] (2) 将氯气与汽化后的碳酸二甲酯按摩尔比5~7:1的比例混合,热交换后得到混合气相,控制混合气相的温度在90~100℃;

[0017] (3) 混合气相进入装填有固体催化剂(陶瓷做载体,催化剂为氯化铜、氯化锌的混合物)的列管式反应器,在催化剂作用下氯气与碳酸二甲酯进行反应生成液体二(三氯甲基)碳酸酯,保持反应温度在90~100℃,压力在0.1~0.15Mpa,反应5~10分钟;未反应的氯气回收后再次进入步骤(2);

[0018] (4) 对上液体二(三氯甲基)碳酸酯进行闪蒸(蒸出氯化氢和未反应的氯气,未反应的氯气回收后再次进入步骤(2)),结片成型,即得二(三氯甲基)碳酸酯,进行包装即可。

[0019] 一种利用上述二(三氯甲基)碳酸酯的合成装置合成二(三氯甲基)碳酸酯的方法,包括以下步骤:

[0020] (1) 将水蒸气和碳酸二甲酯通入碳酸二甲酯汽化器,将碳酸二甲酯汽化,温度控制在90~105℃;将液氯通入液氯气化器,将液氯气化为氯气;

[0021] (2) 氯气与汽化后的碳酸二甲酯按摩尔比5~7:1的比例进入换热器,热交换后得到混合气相,控制混合气相的温度在90~100℃;

[0022] (3) 通过混合气相分布器将混合气相从顶部喷入装填有固体催化剂(陶瓷做载体,催化剂为氯化铜、氯化锌的混合物)的列管式反应器,在催化剂作用下氯气与碳酸二甲酯进行反应生成液体二(三氯甲基)碳酸酯,保持反应温度在90~100℃,压力在0.1~0.15Mpa,反应5~10分钟;未反应的氯气以及反应生成的氯化氢气体回收至气体储罐中,经风机再循环进入换热器或/和酸碱吸收装置;

[0023] (4) 生成的液体二(三氯甲基)碳酸酯进入搅拌釜闪蒸出氯化氢和未反应的氯气,氯化氢和未反应的氯气回收至气体储罐中,经风机再循环进入换热器或/和酸碱吸收装置;

[0024] (5) 闪蒸后的二(三氯甲基)碳酸酯进入结片机结片成型,即得二(三氯甲基)碳酸酯,用包装机进行包装即可。

[0025] 本发明的二(三氯甲基)碳酸酯的合成方法,为连续反应,对氯气进行了有效地回收利用(以风机强制循环反应后未反应氯气反复进入反应器重复参与反应),大大节约了氯气的使用量,经测算,氯气使用量从原来的吨耗1.7吨降到了1.48吨,吨产品耗氯降低了0.22吨;同时,由于减少了氯气的使用量,从而也减少了氢氧化钠和水的消耗量,减少了盐酸的生产量,减少了反应时间,增加了二(三氯甲基)碳酸酯的产量,具备了大规模工业化生产条件,减少了盐酸储存和环保压力,增加了反应安全性。本发明的二(三氯甲基)碳酸酯的合成方法,采用搪瓷列管式反应器(替代了现有技术中的玻璃设备,提高了设备的安全性),以及固体催化剂(替代了现有技术中的紫外线灯),反应效率高,可实现连续反应,大大提高了产品收率和碳酸二甲酯转化率。

附图说明

[0026] 图1:本发明的二(三氯甲基)碳酸酯的合成装置的结构示意图。

[0027] 图2:本发明的二(三氯甲基)碳酸酯的合成方法的工艺流程图。

[0028] 其中,1、液氯气化器;2、碳酸二甲酯气化器;3、换热器;4、混合气相分布器;5、列管

式反应器;6、气体储罐;7、风机;8、搅拌釜;9、酸碱吸收装置;10、结片机;11、包装机。

具体实施方式

[0029] 下面结合实施例对本发明作进一步的说明。

[0030] 下述实施例中所涉及的仪器、试剂、材料等,若无特别说明,均为现有技术中已有的常规仪器、试剂、材料等,可通过正规商业途径获得。下述实施例中所涉及的实验方法,检测方法等,若无特别说明,均为现有技术中已有的常规实验方法,检测方法等。

[0031] 一种二(三氯甲基)碳酸酯的合成装置,包括液氯气化器1、碳酸二甲酯汽化器2、换热器3、列管式反应器5、气体储罐6、搅拌釜8和结片机10,如图1所示,其中,液氯气化器1、碳酸二甲酯汽化器2均与换热器3连接,换热器3通过混合气相分布器4与列管式反应器5连接,列管式反应器5与搅拌釜8连接,搅拌釜8与结片机10连接,气体储罐6与列管式反应器5连接,气体储罐6通过风机7与换热器3连接,搅拌釜8通过风机7与气体储罐6连接。

[0032] 还包括包装机11,包装机11与结片机10连接。

[0033] 还包括酸碱吸收装置9,酸碱吸收装置9与气体储罐6连接。

[0034] 所述列管式反应器5为搪瓷列管式反应器。

[0035] 实施例1 利用上述二(三氯甲基)碳酸酯的合成装置合成二(三氯甲基)碳酸酯

[0036] 步骤如下(工艺流程图如图2所示):

[0037] (1) 将水蒸气和碳酸二甲酯通入碳酸二甲酯汽化器(溶剂 15m^3),将碳酸二甲酯汽化,温度控制在 $90\sim 93^\circ\text{C}$;将液氯通入液氯气化器,将液氯气化为氯气;

[0038] (2) 氯气与汽化后的碳酸二甲酯按摩尔比6:1的比例进入换热器,热交换后得到混合气相,控制混合气相的温度在 $90\sim 93^\circ\text{C}$;

[0039] (3) 通过混合气相分布器将混合气相从顶部喷入竖向装填有固体催化剂(陶瓷做载体,催化剂为氯化铜、氯化锌的混合物)的列管式反应器(容积 6m^3) (外面设有夹套换热装置,以通水控制温度),在催化剂作用下氯气与碳酸二甲酯进行反应生成液体二(三氯甲基)碳酸酯,保持反应温度在 $90\sim 93^\circ\text{C}$,压力在 0.1Mpa ,反应10分钟;未反应的氯气以及反应生成的氯化氢气体回收至气体储罐中,经风机再循环进入换热器、酸碱吸收装置;

[0040] (4) 生成的液体二(三氯甲基)碳酸酯进入搅拌釜闪蒸出氯化氢和未反应的氯气,氯化氢和未反应的氯气回收至气体储罐中,经风机再循环进入换热器、酸碱吸收装置(三级酸吸收系统和三级碱吸收系统);

[0041] (5) 闪蒸后的二(三氯甲基)碳酸酯进入结片机结片成型,即得二(三氯甲基)碳酸酯,碳酸二甲酯转化率为98%(碳酸二甲酯用量为0.35吨,氯气用量为1.6吨,产品产量为1吨,氯气吨耗1.6吨);用包装机进行包装。

[0042] 实施例2 利用上述二(三氯甲基)碳酸酯的合成装置合成二(三氯甲基)碳酸酯

[0043] 步骤如下:

[0044] (1) 将水蒸气和碳酸二甲酯通入碳酸二甲酯汽化器(溶剂 15m^3),将碳酸二甲酯汽化,温度控制在 $93\sim 95^\circ\text{C}$;将液氯通入液氯气化器,将液氯气化为氯气;

[0045] (2) 氯气与汽化后的碳酸二甲酯按摩尔比6:1的比例进入换热器,热交换后得到混合气相,控制混合气相的温度在 $93\sim 95^\circ\text{C}$;

[0046] (3) 通过混合气相分布器将混合气相从顶部喷入竖向装填有固体催化剂(陶瓷做

载体,催化剂为氯化铜、氯化锌的混合物)的列管式反应器(容积 6m^3) (外面设有夹套换热装置,以通水控制温度),在催化剂作用下氯气与碳酸二甲酯进行反应生成液体二(三氯甲基)碳酸酯,保持反应温度在 $93\sim 95^\circ\text{C}$,压力在 0.12Mpa ,反应7分钟;未反应的氯气以及反应生成的氯化氢气体回收至气体储罐中,经风机再循环进入换热器、酸碱吸收装置;

[0047] (4)生成的液体二(三氯甲基)碳酸酯进入搅拌釜闪蒸出氯化氢和未反应的氯气,氯化氢和未反应的氯气回收至气体储罐中,经风机再循环进入换热器、酸碱吸收装置(三级酸吸收系统和三级碱吸收系统);

[0048] (5)闪蒸后的二(三氯甲基)碳酸酯进入结片机结片成型,即得二(三氯甲基)碳酸酯,碳酸二甲酯用量为 0.34 吨,氯气用量为 1.5 吨,产品产量为 1 吨,氯气吨耗 1.5 吨;用包装机进行包装。

[0049] 碳酸二甲酯转化率为 99% ;用包装机进行包装。

[0050] 实施例3 利用上述二(三氯甲基)碳酸酯的合成装置合成二(三氯甲基)碳酸酯

[0051] 步骤如下:

[0052] (1)将水蒸气和碳酸二甲酯通入碳酸二甲酯汽化器(溶剂 15m^3),将碳酸二甲酯汽化,温度控制在 $95\sim 98^\circ\text{C}$;将液氯通入液氯气化器,将液氯气化为氯气;

[0053] (2)氯气与汽化后的碳酸二甲酯按摩尔比 $6:1$ 的比例进入换热器,热交换后得到混合气相,控制混合气相的温度在 $95\sim 98^\circ\text{C}$;

[0054] (3)通过混合气相分布器将混合气相从顶部喷入竖向装填有固体催化剂(陶瓷做载体,催化剂为氯化铜、氯化锌的混合物)的列管式反应器(容积 6m^3) (外面设有夹套换热装置,以通水控制温度),在催化剂作用下氯气与碳酸二甲酯进行反应生成液体二(三氯甲基)碳酸酯,保持反应温度在 $95\sim 98^\circ\text{C}$,压力在 0.15Mpa ,反应5分钟;未反应的氯气以及反应生成的氯化氢气体回收至气体储罐中,经风机再循环进入换热器、酸碱吸收装置;

[0055] (4)生成的液体二(三氯甲基)碳酸酯进入搅拌釜闪蒸出氯化氢和未反应的氯气,氯化氢和未反应的氯气回收至气体储罐中,经风机再循环进入换热器、酸碱吸收装置(三级酸吸收系统和三级碱吸收系统);

[0056] (5)闪蒸后的二(三氯甲基)碳酸酯进入结片机结片成型,即得二(三氯甲基)碳酸酯,碳酸二甲酯用量为 0.335 吨,氯气用量为 1.45 吨,产品产量为 1 吨,氯气吨耗 1.45 吨;用包装机进行包装。

[0057] 碳酸二甲酯转化率为 99.5% ;用包装机进行包装。

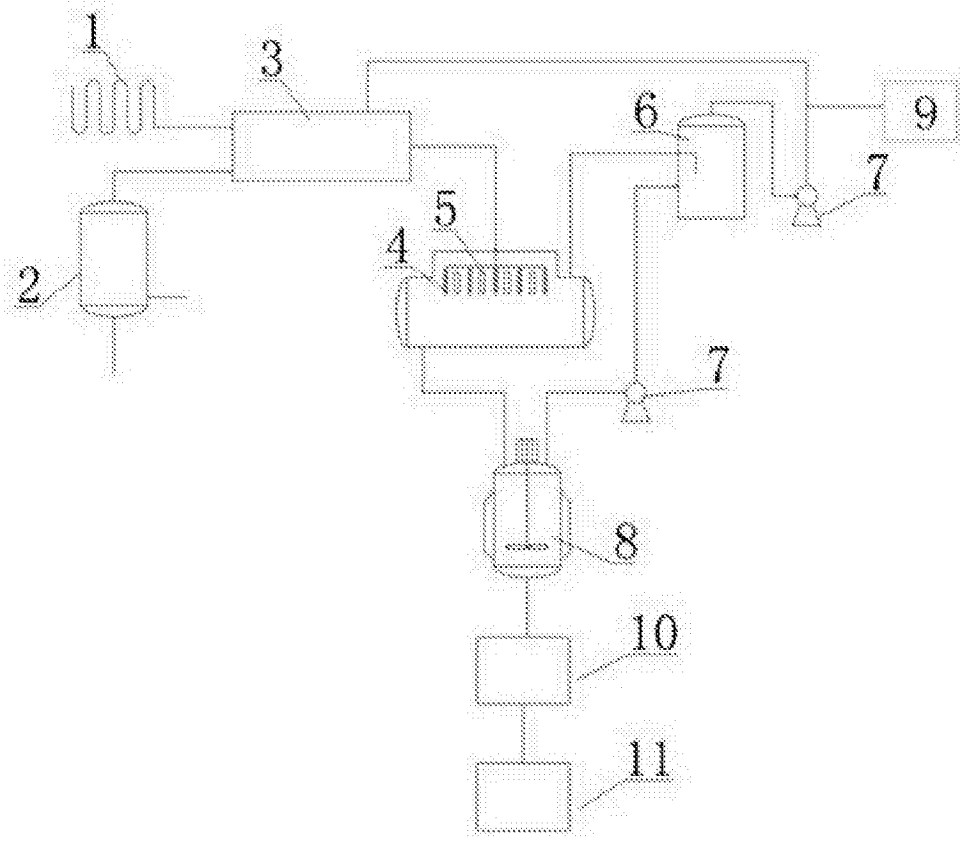


图1

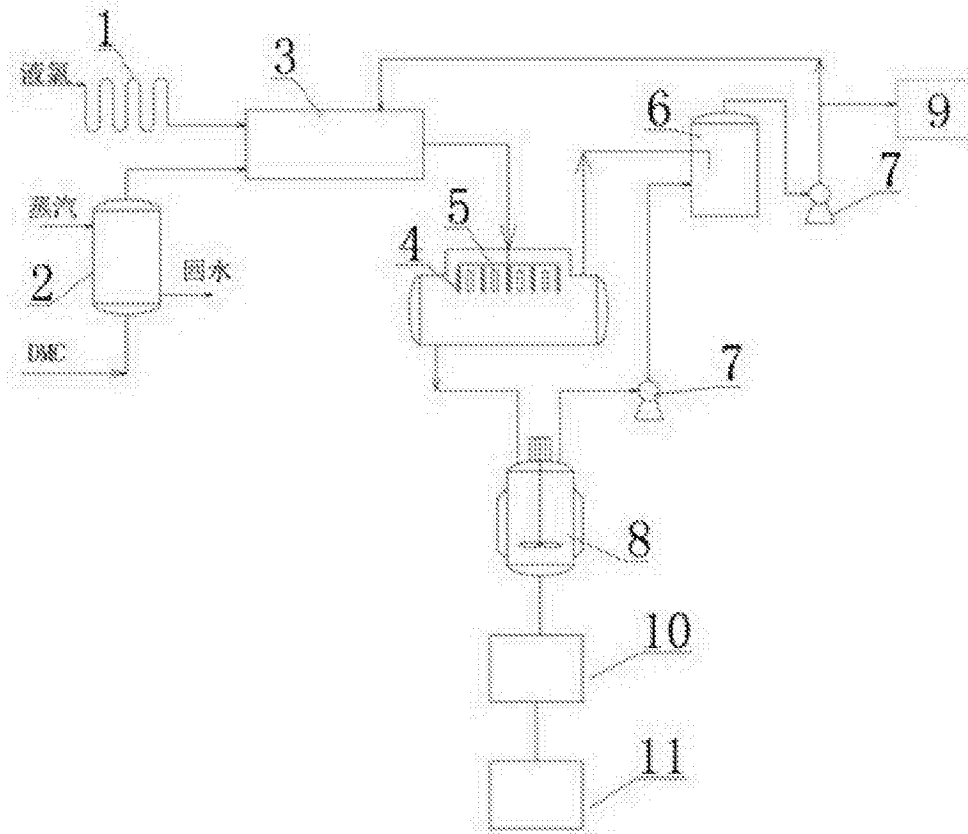


图2