



# (12) 实用新型专利

(10) 授权公告号 CN 219092019 U

(45) 授权公告日 2023. 05. 30

(21) 申请号 202223601273.0

(22) 申请日 2022.12.29

(73) 专利权人 山东中天科技工程有限公司

地址 255086 山东省淄博市高新区柳泉路  
125号先进陶瓷科技创新园B座1101室

(72) 发明人 李辉 周海棠 杨英杰

(74) 专利代理机构 济南宝宸专利代理事务所  
(普通合伙) 37297

专利代理师 荆向勇

(51) Int. Cl.

B01J 19/12 (2006.01)

C07C 68/06 (2020.01)

C07C 69/96 (2006.01)

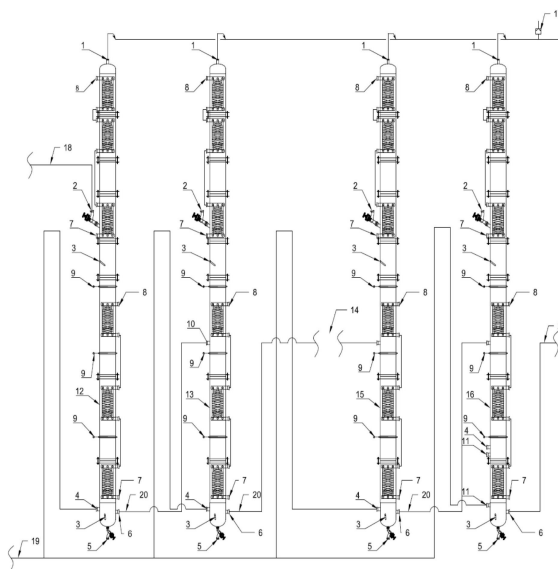
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

## (54) 实用新型名称

一种固体光气连续化生产的合成装置

## (57) 摘要

本实用新型提供一种固体光气连续化生产的合成装置,包括多级按顺序串联的反应塔,每级反应塔上均设置排气口、碳酸二甲酯进料口、温度计口、氯气进口、放净口、物料出口、冷却循环水进口、冷却循环水出口以及紫外灯口;除第一级反应塔外,其余反应塔还设置有反应液进口,前一级反应塔的材料出口与后一级反应塔的反应液进口相连通,最后一级反应塔还设置有密度计口。本装置能够在保证安全的条件下,稳定的连续化生产固体光气。



1. 一种固体光气连续化生产的合成装置,其特征在於,包括多级按顺序串联的反应塔,每级反应塔上均设置排气口、碳酸二甲酯进料口、温度计口、氯气进口、放净口、物料出口、冷却循环水进口、冷却循环水出口以及紫外灯口;

除第一级反应塔外,其余反应塔还设置有反应液进口,前一级反应塔的物料出口与后一级反应塔的反应液进口相连通,最后一级反应塔还设置有密度计口。

2. 根据权利要求1所述的一种固体光气连续化生产的合成装置,其特征在於,每级反应塔均由八节塔节组成,其中包括六节带内盘管的塔节和两节空塔节,两节空塔节位置分别处在从设备顶部数为第三节和第五节。

3. 根据权利要求1所述的一种固体光气连续化生产的合成装置,其特征在於,第一级反应塔的碳酸二甲酯液体管道安装高度高于第一级反应塔碳酸二甲酯进料口,所述碳酸二甲酯进料口开头朝上。

4. 根据权利要求1所述的一种固体光气连续化生产的合成装置,其特征在於,每级反应塔的氯气管道呈倒置的U型结构,且最高点高于反应塔内液位的最高高度,反应塔内液位的最高高度略低于碳酸二甲酯进料口所处的高度;

每级反应塔的氯气进口高于物料出口,最后一级反应塔的氯气进口高于密度计口,密度计口高于物料出口。

5. 根据权利要求1所述的一种固体光气连续化生产的合成装置,其特征在於,前一级反应塔的物料出口低于后一级反应塔的反应液进口。

6. 根据权利要求1所述的一种固体光气连续化生产的合成装置,其特征在於,最后一级反应塔的出口管道设置倒U型液封,保证最后一级反应塔的液位。

7. 根据权利要求1所述的一种固体光气连续化生产的合成装置,其特征在於,每一级反应塔的碳酸二甲酯进料口、氯气进口、冷却循环水进口均设有控制阀。

8. 根据权利要求1所述的一种固体光气连续化生产的合成装置,其特征在於,还包括泄压口,所述泄压口位于反应系统尾气总管上。

9. 根据权利要求1-8任一项所述的一种固体光气连续化生产的合成装置,其特征在於,所述反应塔共十一个,十一个反应塔的高度和安装方式相同。

10. 根据权利要求9所述的一种固体光气连续化生产的合成装置,其特征在於,所述紫外灯口沿高度方向间隔设置,共三层;

紫外光源采用内置式的LED冷光源紫外灯,前三级反应塔紫外光源的波长为330nm-400nm,第四级到第七级反应塔紫外光源的波长为300nm-330nm,第八级到第十一级反应塔紫外光源的波长为280nm-300nm;

所述第一级反应塔的温度为40℃,后级塔每级塔温度阶梯式控温,温差为5℃,第十一级反应塔的温度为90℃。

## 一种固体光气连续化生产的合成装置

### 技术领域

[0001] 本实用新型主要涉及固体光气相关技术领域,具体是一种固体光气连续化生产的合成装置。

### 背景技术

[0002] 固体光气,化学名称二(三氯甲基)碳酸酯,又称三光气,简称BTC。固体光气是光气的替代品,分子式为 $C_3Cl_6O_3$ ,分子量296.75。固体光气为白色结晶,有类似光气的气味,熔点78-81℃,沸点203-206℃(部分分解);不溶于水,易溶于氯苯、甲苯、二氯甲烷、氯仿等有机溶剂。在医药、农药、有机化工和高分子合成方面可取代光气或双光气参与反应,用于合成氯甲酸酯、异氰酸酯、聚碳酸酯和酰氯等。自1880年由Concler首次合成二(三氯甲基)碳酸酯以来,使用氯气氯代碳酸二甲酯是制备三光气的唯一的工业方法,此合成方法的氯代反应按照自由基取代机理进行。

[0003] 目前国内、外二(三氯甲基)碳酸酯合成反应分为溶剂法和本体法。

[0004] 溶剂法是以四氯化碳为溶剂制备或小规模生产二(三氯甲基)碳酸酯的方法,其优点是反应温度较低,反应热利用溶剂的挥发移除,反应较为平稳。罗马尼亚专利R088608中采用偶氮二异丁腈(AIBN)作为引发剂制备三光气,在紫外光照和20-80℃条件下通氯16小时,产品收率为95%,但是引发剂用量过大,容易发生爆炸,而且在后处理过程中使用了一定量的 $CCL_4$ ,反应器效率较低;而且该工艺因其后期纯化,脱溶剂较为复杂,且1995年发达国家开始严格执行《蒙特利尔协定书》发展国家2005年开始执行,四氯化碳因为对大气臭氧层有较大破坏作用而亚格限制使用该工艺无法推广。

[0005] 本体法是不引入任何溶剂,仅靠碳酸二甲酯和它的氯代反应中间产物构成气液反应体系。主要有两大类:(1)使用过氧化物,偶氮类引发剂或二者配合使用引发取代反应;(2)使用紫外光引发取代反应。

[0006] 前者因引发剂的用量,添加速度,温度控制比较苛刻,且引发剂的片断会在产品中存留,对产品的纯度、性能会产生一定的影响。后者使用紫外光引发具有较大的工业生产优势,但是用紫外光引发,对光源的要求严格。现有工艺产能较小,一般在3000~5000吨,产品质量不稳定,容易在使用过程中发生爆炸。现有固体光气合成装置不能实现自动化生产,操作人员劳动强度大且人员密集,目前的生产装置存在人身安全隐患,因此,如何实现固体光气安全连续化生产和不使用有机引发剂等是亟待解决的问题。

### 实用新型内容

[0007] 为解决目前技术的不足,本实用新型结合现有技术,从实际应用出发,提供一种固体光气连续化生产的合成装置,能够在保证安全的条件下,稳定的连续化生产固体光气。

[0008] 本实用新型的技术方案如下:

[0009] 一种固体光气连续化生产的合成装置,包括多级按顺序串联的反应塔,每级反应塔上均设置排气口、碳酸二甲酯进料口、温度计口、氯气进口、放净口、物料出口、冷却循环

水进口、冷却循环水出口以及紫外灯口；

[0010] 除第一级反应塔外,其余反应塔还设置有反应液进口,前一级反应塔的物质出口与后一级反应塔的反应液进口相连通,最后一级反应塔还设置有密度计口。

[0011] 进一步,每级反应塔均由八节塔节组成,其中包括六节带内盘管的塔节和两节空塔节,两节空塔节位置分别处在从设备顶部数为第三节和第五节。

[0012] 进一步,第一级反应塔的碳酸二甲酯液体管道安装高度高于第一级反应塔碳酸二甲酯进料口,所述碳酸二甲酯进料口开头朝上。

[0013] 进一步,每级反应塔的氯气管道呈倒置的U型结构,且最高点高于反应塔内液位的最高高度,反应塔内液位的最高高度略低于碳酸二甲酯进料口所处的高度;

[0014] 每级反应塔的氯气进口高于物料出口,最后一级反应塔的氯气进口高于密度计口,密度计口高于物料出口。

[0015] 进一步,前一级反应塔的物质出口低于后一级反应塔的反应液进口。

[0016] 进一步,最后一级反应塔的输出管道设置倒U型液封,保证最后一级反应塔液位。

[0017] 进一步,每一级反应塔的碳酸二甲酯进料口、氯气进口、冷却循环水进口均设有控制阀。

[0018] 进一步,还包括泄压口,所述泄压口位于反应系统尾气总管上。

[0019] 进一步,所述反应塔共十一个,十一个反应塔的高度和安装方式相同。

[0020] 进一步,所述紫外灯口沿高度方向间隔设置,共三层;

[0021] 紫外光源采用内置式的LED冷光源紫外灯,前三级反应塔紫外光源的波长为330nm-400nm,第四级到第七级反应塔紫外光源的波长为300nm-330nm,第八级到第十一级反应塔紫外光源的波长为280nm-300nm;

[0022] 所述第一级反应塔的温度为40℃,后级塔每级塔温度阶梯式控温,温差为5℃,第十一级反应塔的温度为90℃。

[0023] 本实用新型的有益效果:

[0024] 1、本实用新型中,通过多级反应塔串联,保证足够的通氯时间和停留时间,使氯气充分吸收和反应,对固体光气合成的各个塔设置不同的反应条件,能够在保证安全的条件下,稳定的连续化生产。

[0025] 2、本实用新型中,每个塔的操作流量和控制温度是固定的,操作和控制均十分简便,维持固定的液体进料量,各塔分别设置独立的控温系统和气体进料流量控制系统,对上述各反应塔的温度、流量分别控制,保证产品质量的稳定。

[0026] 3、本实用新型中,通过最后一级塔密度调整物料的进料量,能够将相同装置的产能最大化。

[0027] 4、本实用新型中,各级反应塔紫外光源均采用LED冷光源紫外灯,与物料接触的紫外灯外壁温度低,相对于传统汞灯提高了生产的安全性,各反应塔设置的紫外光源的波长和功率均可调节,方便固体光气在不同塔内选用不同波长的光源,紫外光源内置,增大了光通率,有效地产生氯自由基和增强自由基活性。

[0028] 5、本实用新型中,反应原料碳酸二甲酯只在第一级反应塔上通入,同时第一级反应塔内通入氯气物料,两种物料在第一级反应塔内进行预混合反应处理,第二级反应塔

一侧上部设置反应液进口,一侧下部设置氯气进料口,以便来自第一级的反应液和进入到第二级反应塔的氯气在搅拌的作用下充分混合反应,反应液再次进入第三级反应塔,直至第十一级反应塔,第三级塔和第十一级塔均通氯气,最后通过第十一级反应塔的密度计判定产品是否合格。

[0029] 6、本实用新型中,多级反应塔内置有螺旋盘管,可通过冷介质循环移走反应热,以维持反应料液所需的反应温度。

[0030] 7、应用本实用新型的装置合成固体光气,采用连续发生产,操作简单,反应稳定,且无引发剂,同时氯气使用量降低,反应效率提高,得到的固体光气产品品质稳定、纯度较好,自动化程度高,可减少现场操作人员。

### 附图说明

[0031] 附图1为本实用新型总体结构示意图。

[0032] 图1标记含义如下:1-排气口,2-碳酸二甲酯进料口,3-温度计口,4-氯气进口,5-放净口,6-物料出口,7-冷却循环水进口,8-冷却循环水出口,9-紫外灯口,10-反应液进口,11-密度计口,12-第一级反应塔,13-第二级反应塔,14-第三级到第九级反应塔,15-第十级反应塔,16-第十一级反应塔,17-排气系统泄压口,18-碳酸二甲酯管线,19-氯气管线,20-连通管线,21-产品管线。

### 具体实施方式

[0033] 结合附图和具体实施例,对本实用新型作进一步说明。应理解,这些实施例仅用于说明本实用新型而不适用于限制本实用新型的范围。此外应理解,在阅读了本实用新型讲授的内容之后,本领域技术人员可以对本实用新型作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所限定的范围。

[0034] 本实施例提供一种固体光气的合成装置,如图1所示,按顺序串联的十一级反应塔分别设置不同的反应条件,控制反应进料量和反应温度,能够在保证安全的条件下,连续化生产固体光气。

[0035] 本实施例的上述十一级反应釜分别包括第一级反应塔12,第二级反应塔13,第三级到第九级反应塔14,第十级反应塔15,第十一级反应塔16,反应塔包括排气口1,碳酸二甲酯进料口2,氯气进口4,放净口5,物料出口6,用于控制所述十一级反应塔内温度的温度计口3以及冷却循环水进口7、冷却循环水出口8,反应所需的紫外灯口9,反应液进口10,其中第一级反应塔12的物料出口6与第二级反应塔13的反应液进口10通过管线20相连通,以此类推,每一级反应塔的物料出口6依次连通至后一级的反应液进口10直至第十一级反应塔,第十一级塔上设置密度计口11和产品出料管线21,在整个反应塔装置的排气系统管线上设置泄压口17。

[0036] 本实施例的合成装置还具有如下特点:第一级反应塔12的碳酸二甲酯管线18安装高度高于第一级反应塔12的碳酸二甲酯进料口2,且碳酸二甲酯进料口2开头朝上。每一级反应塔的氯气管线19呈倒置的U型结构,且最高点高于反应塔内液位的最高高度,反应塔内液位的最高高度略低于碳酸二甲酯进料口2所处的高度。装置前一级反应塔的物料出口6低于后一级反应塔的反应液进口10。装置第十一级反应塔的出口管道设置倒U型液封,保证最

后一级反应塔的液位。装置第一级到第十级的氯气进口4略高于物料出口6,装置第十一级反应塔16的氯气进口4略高于密度计口11,密度计口11略高于物料出口6。装置每一级反应塔的碳酸二甲酯进料口2、氯气进口4、冷却循环水进口7均设有控制阀。装置利用每一级反应塔的密度差不同,逐级溢流,装置可根据第十一级塔的材料密度调整物料在塔内的停留时间,装置可根据液体和气体原料进料流量和串联设备数量调整产量。

[0037] 本实施例的上述固体光气合成装置进行固体光气合成的方法,步骤如下:

[0038] 生产前,将每一级反应塔的冷却循环水进口7管线阀门开启,保证冷却降温系统正常运行,同时检查尾气系统是否畅通。

[0039] 本装置紫外光源采用内置式的LED冷光源紫外灯,先将前三级反应塔紫外光源的波长调整为345nm,第四级到第七级反应塔紫外光源的波长调整为325nm,第八级到第十一级反应塔紫外光源的波长调整为295nm。

[0040] 在第一级反应塔12内,以145kg/h的速度通入碳酸二甲酯,同时以 $15\text{Nm}^3/\text{h}$ 的速度通入氯气,控制反应温度为 $40^\circ\text{C}$ ,压力为 $-0.001\text{MPa(G)}$ ,塔内物料随着碳酸二甲酯和氯气的加入逐渐增多,液位上涨,直至进入连通管,进入第二级反应塔13。

[0041] 当第二级反应塔13内开始有液位时,以 $20\text{Nm}^3/\text{h}$ 的速度通入氯气,控制反应温度为 $45^\circ\text{C}$ ,压力为 $-0.001\text{MPa(G)}$ ,塔内物料随着反应进行进入连通管,进入第三级反应塔。

[0042] 当第三级反应塔内开始有液位时,以 $20\text{Nm}^3/\text{h}$ 的速度通入氯气,控制反应温度为 $50^\circ\text{C}$ ,压力为 $-0.001\text{MPa(G)}$ ,塔内物料随着反应进行进入连通管,进入第四级反应塔。

[0043] 当第四级反应塔内开始有液位时,以 $25\text{Nm}^3/\text{h}$ 的速度通入氯气,控制反应温度为 $55^\circ\text{C}$ ,压力为 $-0.001\text{MPa(G)}$ ,塔内物料随着反应进行进入连通管,进入第五级反应塔。

[0044] 当第五级反应塔内开始有液位时,以 $25\text{Nm}^3/\text{h}$ 的速度通入氯气,控制反应温度为 $60^\circ\text{C}$ ,压力为 $-0.001\text{MPa(G)}$ ,塔内物料随着反应进行进入连通管,进入第六级反应塔。

[0045] 当第六级反应塔内开始有液位时,以 $25\text{Nm}^3/\text{h}$ 的速度通入氯气,控制反应温度为 $65^\circ\text{C}$ ,压力为 $-0.001\text{MPa(G)}$ ,塔内物料随着反应进行进入连通管,进入第七级反应塔。

[0046] 当第七级反应塔内开始有液位时,以 $25\text{Nm}^3/\text{h}$ 的速度通入氯气,控制反应温度为 $70^\circ\text{C}$ ,压力为 $-0.001\text{MPa(G)}$ ,塔内物料随着反应进行进入连通管,进入第八级反应塔。

[0047] 当第八级反应塔内开始有液位时,以 $20\text{Nm}^3/\text{h}$ 的速度通入氯气,控制反应温度为 $75^\circ\text{C}$ ,压力为 $-0.001\text{MPa(G)}$ ,塔内物料随着反应进行进入连通管,进入第九级反应塔。

[0048] 当第九级反应塔内开始有液位时,以 $15\text{Nm}^3/\text{h}$ 的速度通入氯气,控制反应温度为 $80^\circ\text{C}$ ,压力为 $-0.001\text{MPa(G)}$ ,塔内物料随着反应进行进入连通管,进入第十级反应塔。

[0049] 当第十级反应塔15内开始有液位时,以 $10\text{Nm}^3/\text{h}$ 的速度通入氯气,控制反应温度为 $85^\circ\text{C}$ ,压力为 $-0.001\text{MPa(G)}$ ,塔内物料随着反应进行进入连通管,进入第十一级反应塔。

[0050] 当第十一级反应塔16内开始有液位时,以 $5\text{Nm}^3/\text{h}$ 的速度通入氯气,控制反应温度为 $90^\circ\text{C}$ ,压力为 $-0.001\text{MPa(G)}$ 。

[0051] 当第十一级反应塔16出料时,系统达到一个平衡稳定的状态,此刻本装置实现了连续进料和连续出料的一个过程。

[0052] 第十一级反应塔16上的密度计度数显示为 $1.629\text{g}/\text{cm}^3$ ,经检测,得到的固体光气产品为白色结晶体,碎片状,熔点为 $78\sim 81^\circ\text{C}$ ,纯度大于等于99.5%。

[0053] 采用上述技术方案,本实用新型装置生产固光的收率达到了99.8%。故而,本实用

新型装置具有操作简单,控制简便,生产稳定,便于实现高程度自动化的优点。

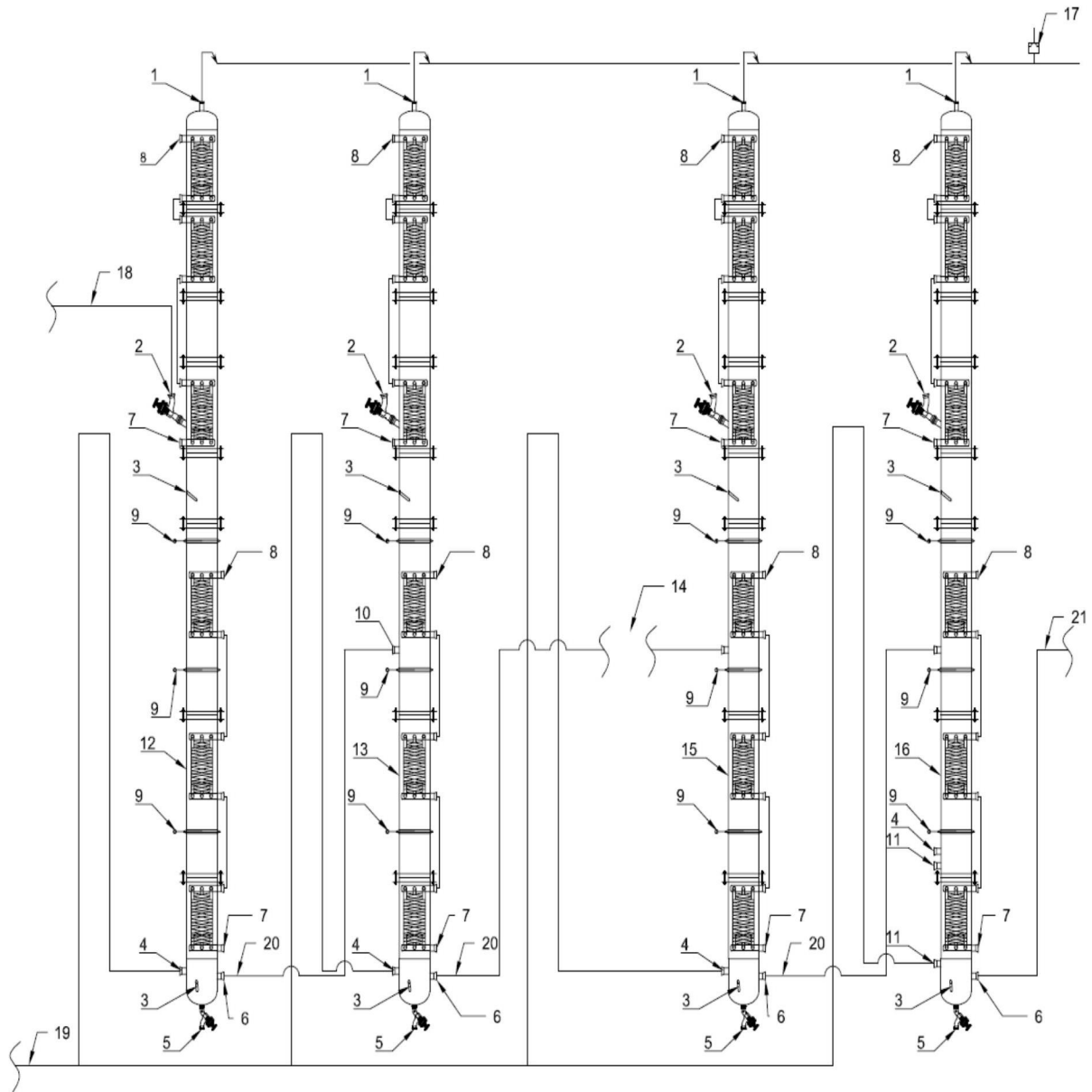


图1