

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07C 17/10

C07C 19/01

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96102746.0

[45]授权公告日 2000 年 12 月 6 日

[11]授权公告号 CN 1059193C

[22]申请日 1996.3.8 [24]颁证日 2000.11.11
[21]申请号 96102746.0
[30]优先权
[32]1995.3.9 [33]JP [31]049519/1995
[73]专利权人 德山株式会社
地址 日本山口县
[72]发明人 冈部至
[56]参考文献
US4230673 1980.10.28 C07C17/10
US4321795 1982.3.30 C07C17/10
审查员 刘广新

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所
代理人 全 菁

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 氯气的供给方法

[57]摘要

一种向反应器供给氯气的方法,该方法包括以下步骤:冷却氯气将其转变成液态氯,用压力将该液态氯输送到靠近反应器的地方并加热该液态氯将其转变成氯气,以及向反应器供给该氯气。按照这种方法,能够在小负载下稳定地向反应器供给氯气,在该工艺过程中能够减少包含在氯气中并为氯化反应所不希望有的杂质量。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种向反应器供给氯气的方法，该方法包括以下步骤：

1 ~ 15Kg/cm²G 的压力下将氯冷却到 - 20 ~ 0℃ 温度并将其转变成液态氯，

用 10 - 40Kg/cm²G 的压力将该液态氯输送到靠近反应器的地方，

在 80 ~ 150℃ 加热该液态氯将其转变成氯气，并且

向反应器供给该氯气。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中，液化前的氯气含有 1 ~ 20ppm 的铁。

3. 根据权利要求 1 的方法，其中，液化前的氯气含有 0.5 ~ 30ppm 的三氯化氮。

说明书

氯气的供给方法

本发明涉及向反应器供给氯气的方法。

迄今已知的各种氯化反应，例如，通过将一氯甲烷氯化生产二氯甲烷、三氯甲烷和四氯化碳的反应。当在大规模的工厂中进行这种氯化反应时，通常是作为原料向反应器供给氯气，它使用往复式压缩机通过压力将氯气从氯气供应装置输送到反应器。

然而，使用压缩机通过压力将氯气输入反应器由于压缩气体而引起巨大负载。特别在高压下进行氯化反应时，由于巨大负载而容易使压缩机发生故障，因而难以稳定地供给氯气。

供给的氯气中通常包含各种各样的杂质，这些杂质在许多情况下对氯化反应存在不利影响。例如，当氯气从例如氯化钠电解厂等设施输送出来时，氯气通常包含约数 PPM 的金属粒子如铁等，这种粒子具有抑制游离基产生的作用。在这种情况下，当要实现的氯化反应是游离基反应时，这种铁粒子会降低目标产物的反应率，并在反应期间造成压力与温度的波动。此外，该氯气有时还包含约数 PPM 的三氯化氮，该三氯化氮几乎同所有类型的有机化合物发生强烈反应，因而涉及爆炸危险。在氯化反应中三氯化氮分解而产生的氮气与氯气相互发生反应产生氯化铵结垢。这种结垢污染紫外灯表面，从而使通过光化作用实现的反应不稳定。因此，希望在氯化

反应期间尽可能地减少向反应器供给含有三氯化氮的氯气。

本发明的目的是提供一种向反应器供给氯气的新颖方法。

本发明的第二个目的是提供一种以小负载向反应器稳定供给氯气的方法。

本发明的第三个目的是提供一种在减少氯化反应中不希望有的杂质后向反应器供给氯气的方法。

本发明的其它目的与优点从以下叙述中将更为明显。

按照本发明方法，通过包括以下步骤的向反应器供给氯气的方法可以实现本发明的上述目的与优点：

冷却氯气将其转变成液态氯，

用压力将液态氯输送到靠近反应器的地方，加热液态氯将其转变成氯气，并且

向反应器供给氯气。

图1是表示在通过将一氯甲烷氯化生产多氯甲烷的反应中按照本发明的典型实施方案供给氯气的原理图。

在本发明中，首先冷却来自氯气供应装置的氯气将其转变成液态氯。然后，用压力将这种液态氯输送到靠近反应器的地方。同用压缩机以气体形态向反应器供给氯气的情况相比较，从而可能以更小的负载增加压力就很容易将液态氯输送到靠近反应器的地方。由于将氯气冷却，就可以去除包含在氯气中的杂质气体如氧气等，这些杂质气体的沸点比氯气沸点低，由于妨碍生成游离基而对氯化反应产生有害影响。

在这方面，可以应用使氯气冷却将其转变成液态氯的已知方法而无任何限制。一般说来，优选在 $1\sim 15\text{Kg/cm}^2\text{G}$ 压力下将氯气冷

却到低于其沸点的温度。在此情况下，可以使用水作为冷却器的致冷剂。然而，由于可以降低氯的压力，优选使用氟化物基的烃类致冷剂将氯冷却到 $-20\sim 0^{\circ}\text{C}$ 温度。

可以使用任何已知类型的泵作为通过压力将液态氯输送到靠近反应器地方的泵而无任何限制，在这种情况下，输送液态氯的压力一般为 $10\sim 40\text{Kg/cm}^2\text{G}$ ，该液态氯通常被保持在 $-20\sim 0^{\circ}\text{C}$ 温度。

然后，在本发明中，加热被输送到靠近反应器地方的液态氯，将其重新转变成氯气，随后用蒸气压力将它供给反应器。在本发明中，在使液态氯气化步骤中，可以去除杂质金属粒子如铁。即使包含有三氯化氯，也可以优选在 80°C 或更高温度加热使三氯化氯进行热分解来减少它的含量。

在本发明中，可以在已知的汽化器中加热液态氯而无任何限制。汽化器的优选实例包括各种类型的蒸发器如多管式类型、闪蒸蒸发器等。加热温度一般为 $80\sim 150^{\circ}\text{C}$ ，通过加热液态氯，可以获得压力为 $10\sim 40\text{Kg/cm}^2\text{G}$ 的氯气。

在已知的氯化反应中可以应用本发明方法而无任何限制。优选在由游离基反应实现的氯化反应中使用本发明方法。氯化反应的说明性实施例包括将一氯甲烷氯化来制备多氯甲烷如二氯甲烷、三氯甲烷与四氯化碳的反应、将通过二氯丙烷氯化来制备四氯化碳与全氯乙烯的反应、将丙烯氯化来制备烯丙基氯的反应等等。本发明方法特别优选应用于通过一氯甲烷氯化来制备多氯甲烷的反应。在这种情况下，可以将已知的氯化反应用作制备多氯甲烷的反应而无任何限制，特别优选一种方法，在该方法中，将一氯甲烷和氯在有由游离基引发剂和/或紫外光产生的游离基存在下，而且一氯甲烷为液

相状态时进行反应。

在本发明中使用的氯气尽管可为任何氯气，但使用铁含量为 1~20ppm 的氯气是有利的。使用三氯化氮含量 0.5~30ppm 的氯气更为有利。一般说来，优选由氯化钠电解厂生产供应并含有上述杂质浓度的氯气。

在下文中参考附图对本发明进行详细说明。图 1 是表示在将一氯甲烷氯化以制备多氯甲烷如二氯甲烷—三氯甲烷与四氯化碳的反应中按照本发明的典型实施方案供给氯气的原理图。在图 1 中，从氯气供应装置通过管道 1 送入的氯气首先供给使氯气液化的氯气冷却器 2。此时，可以去除沸点比氯气沸点低的杂质气体。如此得到的液态氯通过管道 3 被送入液态氯储槽 4。这种液态氯借助于泵 5 在小负载下通过管道 6 被压力有效地输送到位于生产多氯甲烷的反应器 7 附近的汽化器 8。通过汽化器 8 加热液态氯并将其转变成高压氯气，然后通过管道 9 将氯气供给反应器 7。此时，在加热气化步骤中可以去除杂质金属粒子如铁，杂质如三氯化氮也被热分解了。同时，通过管道 10 还将一氯甲烷供给反应器 7，使上述供入的氯气同一氯甲烷在反应器 7 中进行反应以生产多氯甲烷。

按照本发明方法，在向反应器供给氯气时，能够以小负载稳定地向反应器供给氯气。此外，能够减少对氯化反应产生有害影响的杂质如铁与三氯化氮，压力与温度的波动小，能够进行稳定反应而无爆炸危险与产生结垢。结果，能够稳定地生产作为目的的氯化产品并极其有利。

为进一步说明本发明而给出以下实施例与比较例。然而，不应理解为本发明局限于这些实施例。

实施例 1

通过多氯甲烷的生产工艺来生产多氯甲烷，在该工艺中使用示于图 1 的本发明供给氯气的方法。通过管道 1 供应的氯气是由氯化钠电解厂生产的，它的压力为 $2\text{Kg/cm}^2\text{G}$ 并含有 5ppm 铁与 1ppm 三氯化氮。在氯气冷却器 2 中，使用被致冷机冷却到 -18°C 的氟利昂作为致冷剂，将氯气冷却转变成液态氯。在液态氯保持在 -15°C 温度时，借助于泵 5 用 $33\text{Kg/cm}^2\text{G}$ 压力将该液态氯输送到由多管式蒸发器组成的汽化器 8。此后，在该汽化器 8 中，使用加热成 130°C 的蒸汽作为热源，将该液态氯气化成为压力为 $30\text{Kg/cm}^2\text{G}$ 的氯气。这样得到的氯气含有 0.1ppm 的铁与 0.3ppm 的三氯化氮。该氯气的压力为 $30\text{kg/cm}^2\text{G}$ 并被供给压力为 $27\text{Kg/cm}^2\text{G}$ 的反应器 7。供给反应器 7 的氯气为 $2,300\text{Nm}^3/\text{h}$ 。

同时，来自管道 10 供入反应器 7 的一氯甲烷为 $8.3\text{m}^3/\text{h}$ 。一氯甲烷与氯气于 100°C 温度并存在游离基引发剂时在反应器 7 中进行液相反应。

上述多氯甲烷生产进行了 1 年，但仍然能够稳定持续地向反应器 7 供给氯气。而且在这种多氯甲烷生产中每 10 天一次分析反应器 7 中的铁浓度时，全部分析值都为 0.5ppm 或更低。结果，在反应器 7 中全年的压力波动仅为 $0.01\text{Kg/cm}^2\text{G}$ 或更小，温度波动仅为 0.2°C 或更低。

比较例 1

以实施例 1 中相同方式生产多氯甲烷 1 年，但使用往复式压缩机在 $30\text{Kg/cm}^2\text{G}$ 压力下直接从管道 1 向反应器 7 供给氯气。结果，在 1 年运行期间往复式压缩机发生 24 次故障，只得高价进行维修，

每当此时不得不用备用压缩机更换发生故障的压缩机，运行就变得不稳定了。

即使在稳定状态进行反应时，直接向反应器 7 供给含有 5ppm 铁与 1ppm 三氯化氮的氯气。因此，在反应器 7 中的铁浓度每 10 天进行测量为 7ppm。最大压力变化为 $0.7\text{Kg/cm}^2\text{G}$ ，最大温度变化为 3.0°C ，这就导致有时很难控制氯化反应。

实施例 2

将在实施例 1 中从管道 1 供应的氯气改变成含有 10ppm 铁、2ppm 三氯化氮、压力为 $3\text{kg/cm}^2\text{G}$ 的氯气。在氯气冷却器 2 中，使用被致冷机冷却到 -18°C 的氟利昂作为致冷剂将氯气冷却转变成液态氯。借助于泵 5 在 $30\text{Kg/cm}^2\text{G}$ 压力下将该液态氯输送到由多管式蒸发器组成的气化器 8，同时该液态氯被保持在 -10°C 温度。此后，在该气化器 8 中，使用加热成 100°C 的蒸气作为热源在 $27\text{Kg/cm}^2\text{G}$ 压力下将该液态氯气化。这样得到的氯气含有 0.1ppm 的铁与 0.7ppm 的三氯化氮。将压力为 $27\text{Kg/cm}^2\text{G}$ 的氯气供给压力为 $24\text{Kg/cm}^2\text{G}$ 的反应器 7。向反应器 7 供给的氯气为 $1,500\text{Nm}^3/\text{h}$ 。

同时，来自管道 10 供入反应器 7 的一氯甲烷为 $4.8\text{m}^3/\text{h}$ 。在反应器 7 中，一氯甲烷同氯气在 100°C 温度并存在游离基引发剂时进行液相反应。

当上述多氯甲烷生产进行 1 年时，能够稳定持续地向反应器 7 供给氯气。在生产多氯甲烷中，当在反应器 7 中的铁浓度每 10 天进行分析时，全部分析值都为 0.5ppm 或更低。结果，在反应器 7 中全年的压力变化仅为 $0.01\text{Kg/cm}^2\text{G}$ 或更小，温度变化仅为 0.2°C 或更低。

图 1

