ICS

CCS 点击此处添加 CCS 号

团 体 标 准

T/QGCML XXXX—XXXX

氯甲酰物生产工艺规范

Production process specification for chloroformyl compounds

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

全国城市工业品贸易中心联合会 发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由 提出。

本文件由全国城市工业品贸易中心联合会归口。

本文件主要起草单位：

本文件主要起草人：

氯甲酰物生产工艺规范

1 范围

本标准规定了氯甲酰物（包括氯甲酸酯类、氯甲酰氯等）的生产工艺要求、操作规范、安全环保措施及质量控制要点，适用于以光气、双光气或氯甲酸三氯甲酯等为原料，通过氯化、酯化等反应合成氯甲酰物的工业化生产过程。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 16484-2009《氯化物化学产品通用技术条件》

HG/T 2763-2015《工业氯甲酸甲酯》

GB 30000.18-2013《化学品分类和标签规范 第18部分：急性毒性》

GB 18218-2018《危险化学品重大危险源辨识》

GBZ 2.1-2019《工作场所有害因素职业接触限值 第1部分：化学有害因素》

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

3.1

氯甲酰物

分子结构中含氯甲酰基（-COCl）的化合物，如氯甲酸甲酯（CH₃OCOC1）、氯甲酸乙酯（C₂H₅OCOC1）等。

3.2

光气法

以光气（COCl₂）为酰化剂，与醇类反应生成氯甲酸酯的工艺。

3.3

双光气法

以双光气（ClC₂OCCl₃）为原料，通过热分解生成光气后参与反应的工艺。

3.4

酯交换法

以氯甲酸三氯甲酯（CCl₃OCOC1）为中间体，与目标醇进行酯交换反应的工艺。

4 生产工艺要求

（一）原料与辅料

光气：纯度≥99.0%，含水量≤0.05%，铁含量≤0.0005%。

醇类（如甲醇、乙醇）：纯度≥99.5%，水分≤0.1%，酸度（以H₂SO₄计）≤0.005%。

溶剂（如二氯甲烷、氯仿）：纯度≥99.0%，水分≤0.05%，不挥发物≤0.01%。

催化剂（如吡啶、三乙胺）：纯度≥99.0%，水分≤0.1%。

（二）典型工艺流程

光气法合成氯甲酸酯：

反应式： $\text{COCl}_2 + \text{R-OH} \rightarrow \text{R-OCOC1} + \text{HCl}$

工艺步骤：

a. 在干燥氮气保护下，向反应釜中加入溶剂和醇类，搅拌混合均匀。

- b. 控制温度 $-5^{\circ}\text{C}\sim 5^{\circ}\text{C}$ ，缓慢通入光气（光气与醇的摩尔比为 $1.05:1\sim 1.1:1$ ），反应时间 $2\sim 4\text{h}$ 。
- c. 反应结束后，通入氮气吹扫未反应的光气，加入稀盐酸（ $5\%\sim 10\%$ ）中和和催化剂。
- d. 分层分离有机相，用饱和食盐水洗涤至中性，无水硫酸钠干燥后过滤。
- e. 减压蒸馏（温度 $40^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ ，压力 $\leq 5\text{kPa}$ ）收集目标馏分，得氯甲酸酯成品。

双光气法合成氯甲酸酯：

反应式： $\text{ClCOCCl}_3 \rightarrow \text{COCl}_2 + \text{CCl}_4$ （热分解）+ 后续光气法步骤

工艺步骤：

- a. 将双光气加热至 $80^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 分解生成光气和四氯化碳，光气通入醇类溶液中反应（同光气法）。
- b. 后续中和、洗涤、干燥、蒸馏步骤与光气法相同。

酯交换法合成氯甲酸酯：

反应式： $\text{CCl}_3\text{OCOC}_1 + \text{R-OH} \rightarrow \text{R-OCOC}_1 + \text{CCl}_3\text{OH}$

工艺步骤：

a. 在干燥氮气保护下，向反应釜中加入氯甲酸三氯甲酯、醇类和催化剂（吡啶或三乙胺），醇与氯甲酸三氯甲酯的摩尔比为 $1.1:1\sim 1.2:1$ 。

b. 控制温度 $20^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ ，反应时间 $3\sim 6\text{h}$ ，定期取样分析反应进度（气相色谱法）。

c. 反应结束后，加入稀盐酸中和和催化剂，分层分离有机相，洗涤、干燥、蒸馏同光气法。

（三）关键工艺参数控制

温度：光气法反应温度 $-5^{\circ}\text{C}\sim 5^{\circ}\text{C}$ ，酯交换法反应温度 $20^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ ，蒸馏温度根据产品沸点调整（如氯甲酸甲酯 $40^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ ）。

压力：反应过程保持微正压（ $0.01\text{MPa}\sim 0.05\text{MPa}$ ），蒸馏过程压力 $\leq 5\text{kPa}$ 。

物料配比：光气与醇的摩尔比 $1.05:1\sim 1.1:1$ ，酯交换法中醇与氯甲酸三氯甲酯的摩尔比 $1.1:1\sim 1.2:1$ 。

反应时间：光气法 $2\sim 4\text{h}$ ，酯交换法 $3\sim 6\text{h}$ ，以反应转化率 $\geq 95\%$ 为终点。

5 操作规范

（一）投料与反应

投料前检查反应釜、冷凝器、尾气吸收装置等设备密封性，确保无泄漏。

先加入溶剂和醇类，再缓慢通入光气或加入氯甲酸三氯甲酯，避免局部浓度过高导致副反应。

反应过程中持续搅拌（转速 $200\text{r}/\text{min}\sim 400\text{r}/\text{min}$ ），定期取样分析反应液酸度（pH试纸法）和光气残留量（碘量法）。

（二）尾气处理

反应尾气（含未反应光气、 HCl ）通过两级碱液吸收塔（ NaOH 溶液，浓度 $10\%\sim 20\%$ ）吸收，吸收液pH值控制在 $8\sim 10$ 。

吸收塔尾气经活性炭吸附后排放，排放口 HCl 浓度 $\leq 10\text{mg}/\text{m}^3$ ，光气未检出（按GB/T 16157-1996检测）。

（三）产品分离与纯化

分层分离时，有机相与水相密度差 $\geq 0.1\text{g}/\text{cm}^3$ ，分离时间 $\geq 15\text{min}$ 。

蒸馏前加入无水硫酸钠干燥（用量为有机相质量的 $1\%\sim 2\%$ ），干燥时间 $\geq 2\text{h}$ 。

蒸馏时控制加热速率（ $\leq 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ），避免暴沸，收集馏分时温度波动范围 $\leq 2^{\circ}\text{C}$ 。

6 安全与环保要求

（一）安全防护

个人防护：操作人员需佩戴防毒面具（滤毒罐型号符合GB 2890-2009）、防化手套（丁腈橡胶材质）、防护服（防化等级Type 4）。

设备安全：反应釜、储罐需安装安全阀（设定压力 0.1MPa ）、压力表（精度等级1.6级）、温度传感器（量程 $-20^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ ），并接入DCS控制系统实时监控。

应急处理：

光气泄漏：立即切断气源，开启喷淋装置（ NaOH 溶液喷淋），疏散人员至逆风方向上风向 100m 外。

火灾：使用干粉灭火器或二氧化碳灭火器扑救，禁止用水灭火。

（二）环保要求

废水处理：工艺废水（含氯化物、有机物）需经中和沉淀（pH调至7~8）、絮凝沉淀（PAC投加量50mg/L~100mg/L）、活性炭吸附（吸附时间30min）后达标排放（COD≤100mg/L，Cl⁻≤500mg/L）。

废气处理：尾气吸收塔定期更换吸收液（NaOH溶液更换周期≤7d），废吸收液委托有资质单位处理。

固废处理：废活性炭、废硫酸钠等危险废物按GB 18597-2023《危险废物贮存污染控制标准》贮存，定期交由资质单位处置。

7 质量控制

（一）原料检验

光气：用碘量法测定纯度（称取0.5g样品，溶于50mL乙醇，加入20mLKI溶液，暗处放置10min后用Na₂S₂O₃标准溶液滴定至终点）。

醇类：用卡尔·费休法测定水分（水分≤0.1%为合格）。

（二）中间体控制

反应液酸度：用pH试纸测定，pH值≥5为合格。

光气残留量：用碘量法测定，残留量≤0.1%为合格。

（三）成品检验

外观：无色透明液体，无悬浮物、机械杂质。

含量：气相色谱法测定（色谱柱：DB-5，柱温100℃~200℃程序升温，检测器：FID），纯度≥99.0%。

酸度（以HCl计）：用NaOH标准溶液滴定（称取10g样品，溶于50mL乙醇，加入2滴酚酞指示剂，用0.1mol/L NaOH滴定至微红色），酸度≤0.01%。

水分：卡尔·费休法测定，水分≤0.05%。

8 包装、运输与储存

（一）包装

产品采用镀锌铁桶或玻璃瓶包装，内衬聚乙烯袋，密封严密。

包装容器需印有“剧毒”“易燃”标识（符合GB 190-2009《危险货物包装标志》），并标注产品名称、规格、生产日期、批号、净重及生产厂家。

（二）运输

运输工具需为专用危险化学品运输车，配备防泄漏托盘、灭火器、应急处理工具包。

运输过程中避免日晒、雨淋，禁止与氧化剂、碱类、食用化学品混装混运。

（三）储存

产品应储存在阴凉、干燥、通风的专用仓库内，温度≤30℃，相对湿度≤60%。

堆码高度不超过2层，距地面高度≥150mm，距墙壁≥500mm。

储存期自生产日期起不超过6个月，逾期应重新检验合格后方可使用。