

## 工艺与设备

## 直接氯化工艺在氯乙烯技术改造中的应用

徐恒津

(齐鲁石化公司工程管理部, 淄博 255408)

**摘要:**分析了高温、低温直接氯化技术对氯乙烯改造中二氯乙烷的精制、节能、技术经济等方面的影响。采用高温氯化技术,二氯乙烷精制单元的改造量小。对直接氯化单元进行改造,生产每吨二氯乙烷可节能 1 626 MJ。

**关键词:**直接氯化;氯乙烯;改造;精制

中图分类号:TQ325.4

文献标识码:A

**Applications of direct chlorination technique in chloroethylene production revamping**

XU Heng-jin

(Department of Engineering Management, Qilu Petrochemical Co., Ltd., Zibo 255408, China)

**Abstract:** Effects from high-temperature and low-temperature direct chlorination on refining, energy saving and economics of ethylene chloride in chloroethylene production revamping are analyzed. High-temperature chlorination can reduce revamping workload in ethylene chloride refining units. Energy per ton of ethylene chloride can be down by 1 626 MJ after revamping of direct chlorination units.

**Key words:** direct chlorination; chloroethylene; revamping; refining

聚氯乙烯(PVC)自 1931 年实现工业化生产以来,以其优良性能及廉价等特点而成为仅次于聚乙烯的第二大热塑通用树脂。在 PVC 的生产中,聚合单体氯乙烯(VCM)的合成至关重要,从最早的电石乙炔法至二氯乙烷法,从联合法到 60 年代划时代的氧氯化法,其工艺不仅摆脱了耗电大、污染严重的电石法路线,更重要的是平衡氧氯化法对氯碱工业平衡起了很大作用,该方法已在我国氯碱行业得到了广泛应用。

为了适应国内外激烈的市场竞争,加快技术进步,现以某厂 VCM 装置能力由 23.4 万 t/a 改造到 30.5 万 t/a 为例,分析直接氯化单元分别采用高温氯化和中温氯化技术对二氯乙烷(EDC)精制改造、装置节能和技术经济等方面影响,提出较为合理可行的改造方案。

### 1 直接氯化主要专利及工艺发展趋势

乙烯直接氯化是一个简单的不饱和双键加成反应,工艺有在溶剂中进行反应的液相法,也有在气相

中进行的气相法。气相法一般以 Fe、Al、Ca 等氯化物为催化剂,液相法以 EDC 为溶剂,催化剂一般为 FeCl<sub>3</sub>。工业上一般以液相法居多<sup>[1]</sup>。

液相法工艺按反应温度可分为低温氯化、中温氯化 and 高温氯化 3 种工艺,它们的主要区别在于反应过程中大量反应热的利用和产品的提纯过程。一般将反应温度在 50℃左右的工艺称低温法(如 UHDE 低温工艺),其特点是液相氯化液相出料,由于液相 EDC 中带有催化剂,需不断补充催化剂;生成的 EDC 需水洗,因而产生大量废水;反应热需庞大的外循环冷却设备导出<sup>[2]</sup>。中温氯化技术氯化温度约 90℃,液相氯化气相出料,齐鲁石化和上海氯碱采用的三井东亚技术即为中温氯化技术,特点是催化剂留在反应液中,不需补充催化剂;生成的 EDC 不需水洗,只需经脱轻、脱重即可供裂解使用;直接氯化尾气可作氧氯化反应原料气。高温氯化工艺的反应温度约 110~120℃,特点是产品纯度高,生成 EDC 不需水洗、脱轻、脱重,利用反应热精馏后即可供裂解使用,流程简单,节能效果显著,代表性专利商有 EVC、

UHDE 等公司,从技术发展看,高温氯化技术比低温、中温氯化在能耗及物耗等方面具有明显竞争优势,可大大提高 VCM 装置的技术水平,是直接氯化工艺的发展方向。该装置有两种改造方案。

方案一:采用高温氯化技术,新建一条 8 万 t/a 高温氯化生产线,与原单元并联操作。

方案二:仍采用原中温氯化技术,新建一条 8 万 t/a 直接氯化生产线,与原单元并联操作。

通过两方案对 EDC 精制单元改造的影响、节能效果、经济效益等方面的综合分析,确定直接氯化单元的最终改造方案。

## 2 改造方案对 EDC 精制单元改造的影响

由于直接氯化单元物料与 VCM 装置的其他单元物料联系紧密,为计算直接氯化对 EDC 精制单元负荷的影响,需对 VCM 装置整体流程进行物料衡算,负荷变化以 23.4 万 t/a VCM 为基准,两个方案物料平衡计算结果及 EDC 精制单元各塔负荷变化衡算结果见表 1。

表 1 EDC 精制单元各塔改造后负荷变化

项目	VCM 进料量/kg·h <sup>-1</sup>		增减幅度/%
	改造前(23.4 万 t/a)	改造后(30.5 万 t/a)	
方案一			
DA301	24399	31784	30.3
DA302	88154	87027	-1.3
DA303	88245	87132	-1.3
DA304	18722	24420	30.4
方案二			
DA301	24399	31784	30.3
DA302	88154	113017	28.2
DA303	88245	137514	55.8
DA304	18722	24339	30.0

注:DA301 为脱水塔,DA302 为脱低沸物塔,DA303 为脱高沸物塔,DA304 为 EDC 回收塔。

由表 1 的计算结果看,方案一采用 EVC 高温氯化技术,反应温度在 110℃左右,可利用反应热精馏自产及原直接氯化单元生产的粗 EDC,精制后的 EDC 纯度可达 99.9%,可直接去 EDC 裂解单元裂解,减少了 EDC 精制单元总进料负荷,其中脱低沸物塔(DA302)和脱高沸物塔(DA303)进料负荷比 23.4 万 t/a VCM 时减少 1.3%,不需改造;脱水塔(DA301)及 EDC 回收塔(DA304)的负荷增加约 30%,DA301 塔的梯形导向浮阀塔盘及 DA304 塔的

填料和垂直筛板不能满足要求,塔体不动,需更换高效大流量及抗堵塞能力强的塔内件,改造量小,节省投资。

方案二仍采用中温氯化技术,生产的粗 EDC 必须经 EDC 精制单元精制,脱低沸物塔、脱高沸物塔及 EDC 回收塔的进料负荷增加,其中 DA301 和 DA304 负荷增加约 30%,塔体不动,需更换塔内件;而 DA302 负荷增加 28%,需对塔、换热器、泵、调节阀改造或更新;DA303 负荷增加 55.8%,塔系需全部更换,改造难度大,投资较高。

## 3 两种改造方案的节能分析

在中温液相氯化反应中,反应热主要靠循环及生成的 EDC 气化带走,循环取热冷源为冷却水,此流程虽然设备简单,易于操作,但由于冷却水带走的热量没有回收利用,造成直接氯化单元热损失率高。直接氯化反应器中 EDC 吸收反应热气化后,在冷凝器中冷凝为液体然后送入 EDC 精制单元去精制,从能量利用角度看,这一过程是不合理的<sup>[3]</sup>,而 EVC 的反应与精馏一体化正是实现了这一过程的节能优化,故方案一与方案二相比,生产每吨 EDC 可节省蒸汽 0.456 t,节省冷却水 42 m<sup>3</sup>,每吨 EDC 能耗降低量 1 626 MJ。

## 4 投资估算及经济效益分析

### 4.1 投资估算

两种方案的投资比较见表 2。

表 2 两方案投资估算表<sup>[4]</sup>

项目	万元	
	方案一	方案二
总投资	3375	2701
建设投资	2715	2060
建设期利息	71	47
流动资金	589	594

由于方案一包括 160 万美元的专利费,故建设投资较方案二高 655 万元,但技术先进性及节能效果优于方案二。

### 4.2 技术经济分析

基础数据如下:

①直接氯化部分 EDC 增量为 8.2 万 t/a 计(10 250 kg/h),年操作时间 8 000 h;

②建设期 1 年,生产期 16 年;

③C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、Cl<sub>2</sub> 及 EDC 价格按国内市场近 3 年平均价计算;

④原料及公用工程消耗增量及价格见表 3(核算界区为直接氯化单元,以 EDC 为产品)。

表 3 直接氯化单元原料及公用工程消耗

名称	价格(含税价)/ 元·t <sup>-1</sup>	EDC 消耗量/t	
		方案一	方案二
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4638	0.32	0.33
Cl <sub>2</sub>	2500	0.73	0.73
冷却水	0.29 m <sup>3</sup> /t	106 m <sup>3</sup>	148 m <sup>3</sup>
蒸汽	82	0.074	0.43
电	0.5 元/kW·h	54 kW·h	75 kW·h

经济效益对比见表 4。

由表 4 看出,两方案财务内部收益率远高于化工项目的基准收益率 10%,经济上均是可行的,但方案一的投资利润率比方案二高 6.7%,税后财务内部收益率高 5.41%,投资回收期缩短 0.71 年,故

从技术经济分析,方案一优于方案二。

表 4 两方案经济效益对比<sup>[5]</sup>

项目	万元	
	方案一	方案二
销售收入	29887	29887
总成本	28486	28965
利润总额	1083	686
税后利润	726	460
投资利润率/%	32.09	25.40
投资利税率/%	41.51	34.14
银行贷款偿还期(包括建设期 1 年)/a	3.11	4.56
所得税后净现值(折现率 $i = 10\%$ )	4362	2487
所得税后财务内部收益率/%	29.93	24.52
所得税后投资回收期(包括建设期 1 年)/a	静态	4.45
	动态	5.34

两种改造方案综合比较结果见表 5。

表 5 两种方案综合比较

项目	方案一	方案二
主要改造内容	采用 EVC 高温氯化技术,新建一条 8 万 t/a 高温氯化生产线,与原单元并联操作	采用原三井东亚中温氯化技术,新建一条 8 万 t/a 直接氯化生产线,与原单元并联操作
新增主要设备	高温 DC 反应器 1 台;EDC 精馏塔 1 台;DC 冷凝器 1 台	DC 反应器 1 台;增压压缩机 1 台;DC 冷凝器 2 台
对 EDC 精制单元改造的影响	DA301、DA304 负荷增加 30%,塔体不动,只需改造塔内件;DA302、DA303 不需改造;改造量小,节省投资	DA301、DA304 负荷增加 30%,塔体不动,改造塔内件;DA302 负荷增加 28.2%,需更换大部分换热器、泵、调节阀、塔内件;DA303 负荷增加 55.8%,塔系全部更换。改造量大,投资较高
节能效果及优缺点	EDC 纯度高,废水及尾气少,EDC 精制单元改造量小,每吨 EDC 比方案二节能 1626MJ,但建设投资及专利费高	建设投资低,易于操作管理,但 EDC 精制单元改造量大,废水及尾气多,无明显节能效果
总投资/万元	3375	2701
建设投资/万元	2715	2060
财务内部收益率/%	29.93	24.52
投资回收期/a	4.45	5.16

从表 5 综合分析看出,虽然方案二投资小于方案一,但由于方案一技术先进,能耗低,效益好于方案二,同时方案一可大大减少 EDC 精制单元的改造量,故采用高温氯化技术(方案一)改造现直接氯化单元,可优化现 23.4 万 t/a VCM 装置流程,建议采用高温氯化方案(方案一)。

## 5 结论

①高温氯化技术比低温及中温氯化技术更具优越性,尤其以 EVC 高温氯化技术最具代表性。

②采用高温氯化技术可大大降低 EDC 精制单元的改造量。

③采用高温氯化技术对直接氯化单元进行改

造,生产每吨 EDC 可节能 1 626 MJ。

④采用高温氯化技术(方案一)比原中温氯化技术(方案二)投资利润率高 6.7%,税后财务内部收益率高 5.41%,投资回收期缩短 0.71 年。

因此,VCM 装置直接氯化单元改造中应采用高温氯化技术。

## 参考文献

- [1] 邓云祥,邹永匡,等.聚氯乙烯生产原理[M].北京:科学出版社,1982.9~10
- [2] 黄风刚.氯乙烯生产工艺的比较[J].聚氯乙烯,1999(2):3~4
- [3] 李振民,袁一.平衡氯化法生产氯乙烯过程分析[C].第八届全国化学工程论文报告会,天津,1996.92