

氯化石蜡-52 生产中氯化反应物料 自循环换热技术

王宏力¹, 杨晓刚¹, 刘兴², 孟伟², 白应分¹

(1. 河南省化工研究所有限责任公司, 河南 郑州 450052;

2. 上海惠生化工工程有限公司河南设计院分公司, 河南 郑州 450052)

摘要:重点介绍了用于光催化氯化工艺生产氯化石蜡-52过程中新开发的氯化物料釜内外自循环换热技术。该项技术符合空心式鼓泡反应器内气液运动规律,具有良好的传质、换热效率,与常用的物料强制外循环换热技术相比,不需使用材质为聚四氟乙烯的循环泵,可以节省投资和维修费用,具有降低电耗等优点。

关键词:氯化石蜡-52;氯化物料;自循环;换热

中图分类号:O623.11

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)01-0082-03

Self-circulation heat exchange technology of chlorination reaction materials in chlorparaffens-52 production

WANG Hong-li¹, YANG Xiao-gang¹, LIU Xing¹, MENG Wei², BAI Ying-fen¹

(1. Henan Chemical Industry Design Institute Co., Ltd., Zhengzhou 450052, China;

2. Henan Design Institute Branch, Shanghai Huisheng Chemical Engineering Co., Ltd., Zhengzhou 450052, China)

Abstract: The new developed self-circulation heat exchange technology of chlorination reaction material in and out of the reactor is introduced in chlorparaffens-52 production by adopting photo-catalytic chlorination process, which is in accordance with gas-liquid motion rule in hollow bubbling reactor with good mass transfer and heat exchanging efficiency; compared with common forced material of external circulation heat exchange technology, that there is no need to have a circulating pump in it made with material of polytetrafluoroethylene, therefore this new technology possesses the advantages of saving investment and maintenance cost as well as reducing power consumption.

Key words: chlorparaffens-52; chlorination reaction material; self-circulation; heat exchange

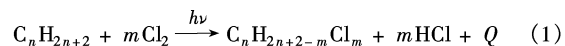
氯化石蜡-52(简称氯蜡-52)是 C_{12~18} 正构烷烃的氯化衍生物,具有不燃、无毒、抗氧化等特性,与增塑剂有相容性,在塑料和橡胶制品中可用作辅助增塑剂、阻燃剂,在润滑油中可用作极压剂,是重要的精细化工产品。在氯蜡-52 工业生产工艺中,如何将反应热及时移出,把反应温度控制在适宜的范围内,是其安全有效生产的关键技术之一。以前企业均采用氯化反应釜夹套冷却水冷却加釜外换热器,用泵把部分物料自釜底抽出经釜外换热器降温后自釜上部的接口再送入釜内,即强制物料外循环换热技术。该技术虽能将多余的热量移出,但也存在一定缺点:一是增加了设备投资和维修费用;二是消耗较多的电能;三是在较高温度和有氯与氯化氢存在的条件下,循环泵一旦发生故障,易引发安全和污染环境事故。为此,笔者对光催化氯化的物料在釜内外自循环换热技术进行了研究,提出了反应物在反应釜内外自循环换热新技术,有效解决了氯化反

应的热量移出问题。

1 光催化氯化生产氯蜡-52 的工艺

1.1 反应机理

烷烃氯化是一种取代反应,是以自由基进行的链式氯化反应,要在催化剂或光或热的激发下以保证自由基的生成,本研究以光为引发剂。总的化学反应式见式(1):



其中 C_nH_{2n+2-m}Cl_m 中 Cl_m 的质量分数为 50% ~ 54%。

1.2 工艺流程

工艺流程如图 1 所示。将液体石蜡加热,升温至 80 ~ 90℃ 静置 24 h,使固体杂质沉降后,将澄清后的液体石蜡抽入或泵入氯化釜(容积 4.15 m³)内,每釜 2 500 kg,打开光源灯。

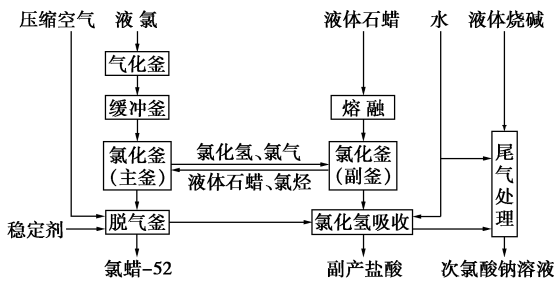


图1 光催化氯化生产氯蜡-52生产流程图

液氯通入气化釜,在45℃左右气化后经缓冲釜稳压,使压力稳定在130 kPa(表压)后,以213 kg/h的氯气流量通入氯化釜主釜,进行氯化反应,氯化温度控制在105℃,氯化时间约24 h,取样分析氯质量分数达到50%~54%时,停止反应,得到氯蜡-52粗品,经脱气釜脱除其中溶解的氯气和氯化氢,加入稳定剂,得到氯蜡-52成品5 000 kg。

从氯化釜(主釜)出来的气体主要为氯化氢以及少量的未反应氯气,进入氯化釜副釜,使氯气得到充分利用,从氯化釜副釜出来的气体经石墨吸收器,用水降膜吸收其中的氯化氢,制成浓度大于或等于质量分数25%的盐酸。从石墨吸收器放出的尾气含微量的氯气和氯化氢经废气处理器,用氢氧化钠水溶液吸收,生成次氯酸钠和氯化钠。氯化反应釜的主釜和副釜交替使用。

1.3 原料和产品的物理性质和技术指标

原料:液体石蜡相对密度(d_4^{20})0.76~0.78,中性,稠环芳烃质量分数 $\leq 0.1\%$;液氯(一等品)含氯量 $\geq 99.6\%$ (体积分数),含水量 $\leq 0.04\%$ (质量分数), NCl_3 质量分数 $\leq 40 \times 10^{-6}$ 。

氯蜡-52产品:一等品,色泽(铂-钴) ≤ 250 ,相对密度(50℃)1.23~1.27 g/cm³,氯质量分数50%~54%,加热减量(130℃,2 h) $\leq 0.5\%$ 。热稳定指数(175℃,4 h, N_2 10 L/h) $\text{HCl} \leq 0.15\%$ 。盐酸(副产):含氯化氢(质量分数) $\geq 25\%$ 。

2 氯化釜内物料内外自循环换热技术

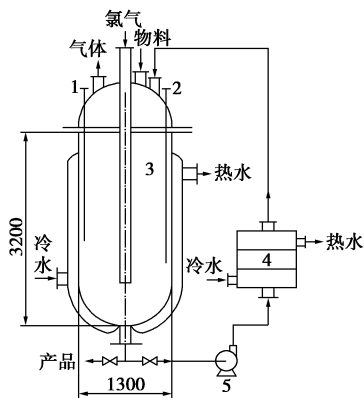
2.1 通常采用的物料强制循环换热技术

光催化氯化反应一般在氯化反应釜中进行,其结构及换热过程如图2所示。

其反应热除部分随反应釜夹套冷却水移出外,还要随部分物料通过釜外换热器用泵强制循环换热来移走,以达到工艺条件的要求。

2.2 物料自循环换热新技术

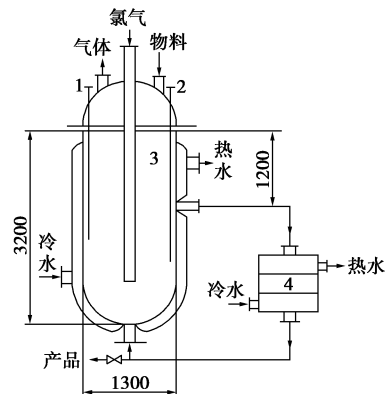
为了移去石蜡氯化时产生的热量,如前所述,通



1—温度传感器;2—光源管;3—氯化反应釜(容积4.15 m³,夹套换热面积13 m²);4—釜外换热器(物料容积0.55 m³,换热面积10 m²);5—循环泵(聚四氟乙烯材料)

图2 常用氯化反应釜及釜外强制换热示意图

常采用强制外循环换热技术,氯化物料循环泵要不停的运转,生产一釜要运转48 h(副釜、主釜各24 h),是生产氯化石蜡过程中耗电最多的环节之一,而且泵的材质是较为昂贵的聚四氟乙烯,为了节省投资和降低能耗并减少维修费用,笔者开发了物料釜内外自循环换热技术,其结构及换热过程如图3所示。



1—温度传感器;2—光源管;3—氯化反应釜(容积4.15 m³,夹套换热面积13 m²);4—釜外换热器(物料容积0.55 m³,换热面积10 m²)

图3 氯化反应釜及釜外自循环换热示意图

2.2.1 反应釜内气液流动状况

氯化反应釜中除装有通氯管、光源管和温度传感器外,无其他(如填料、筛板、搅拌器、导流装置等)零部件,本质上为空心式鼓泡反应器。

根据文献[1-2]报道,在空心式鼓泡反应器内釜下部中间的液体随气泡群的上升被夹带而向上流动,而近壁处液体回流向下,从而使液体在釜内形成循环,如图4所示。研究得出在鼓泡反应器

$d/D_R = 0.7$ 处为轴向循环速度为零的中性点 (D_R 为反应器的内径, d 为图4中以O点为圆心的径向直径)。

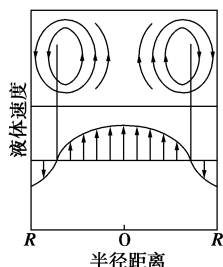


图4 鼓泡反应器中液体循环示意图

在本文中使用的氯化反应釜 $D_R = 1.3$ m, $d = 0.91$ m。即以釜中心的通氯管下口的中心为圆心, 直径0.91 m的径向平面上的反应物料向上流动, 而环形釜壁到径向0.195 m范围内物料向下流动, 下部的物料又被通入的氯气的气泡群夹带而上升, 如图5所示。

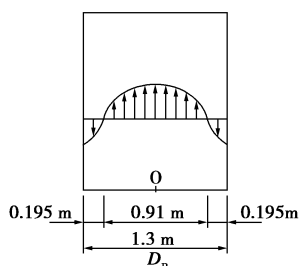


图5 氯化釜中的物料循环示意图

在物料循环往复的过程中气液充分混合, 进行氯化反应。一部分反应热被夹套中的冷却水移出, 形成物料在釜内的自动循环换热。在釜的上部反应生成的氯化氢和少量多余的氯气与液体分离进入氯化釜副釜。

2.2.2 反应物料釜外自循环换热技术

在过去通常使用物料强制外循环技术时, 经计算和实践证明, 由于氯化釜的夹套换热面积太小, 不足以使反应热足量及时移出, 导致反应温度高于 110°C , 因此需要设置釜外换热器, 把釜内部分物料泵出经其冷却后再进入氯化釜内, 形成物料的强制

外循环换热。

在反应物料釜外自循环换热技术中, 该厂保留了釜外换热器, 物料的流动方向如图2所示, 氯化釜上部含有大量小气泡的物料在沿釜壁向下流动的过程中, 自釜壁与釜外换热器连接的管道进入釜外换热器, 受冷水冷却降温, 物料体积变小, 相对密度增大, 加速了物料从换热器上部向下部流动, 进入氯化釜底部后, 在釜底中部, 受通入氯气的气举作用, 随气泡群的上升向上流动, 并继续进行反应, 如此循环往复, 从而完成釜内部分物料持续外循环换热。

2.2.3 氯化釜中物料内外自循环换热技术的实施效果

氯化釜中物料内外自循环换热技术符合空心式鼓泡反应器内气液运动的规律, 与强制外循环换热技术相比, 传质和换热效率没有降低, 反应温度能够平稳地保持在 $105 \sim 110^\circ\text{C}$, 每釜氯化时间仍为 24 h 左右, 从玻璃视镜可以看到釜内物料上部气泡呈分散状态, 大小均匀, 气体有序地从物料中逸出。

实施该项技术后, 去掉了材质为聚四氟乙烯的循环泵, 节省投资、节约电费, 消除了因泵损坏造成污染和安全事故的可能性, 也省去了对泵进行维修的费用, 具有较好的推广应用价值。

3 结语

在生产氯蜡-52 时, 氯化釜本质上为空心式鼓泡反应器, 采用物料釜内外自循环换热新技术代替常用的物料强制外循环换热技术, 符合空心式鼓泡反应器气液运动规律, 有良好的传质和换热效果, 该项技术在氯蜡-52 的生产中具有创新性, 已在 20 多家企业实施工业应用, 取得了良好的社会效益和经济效益, 具有较好的推广应用价值。

参考文献

- [1] 米炳辰. 化学反应工程[M]. 4版. 北京: 化学工业出版社, 2007: 204-206.
- [2] Van Landeghen H. Multiphase reactor: Mass transfer and modeling. Chem [J]. Eng Sci, 1980, 35: 1912-1949. ■

《现代化工》“海外纵横”栏目征稿启事

《现代化工》“海外纵横”主要介绍国外某一国家或地区热点科研领域的开发应用状况、开发方向, 或某一行业的发展现状、发展方向和问题探讨, 以及有突出表现的国外公司的科研动态和研发经验等。

有意投稿的作者, 请与“海外纵横”栏目编辑董志勇联系, 以确定合适的主题和格式。联系电话: 010-64444105-839, e-mail: tongzy@cheminfo.gov.cn。(本刊编辑部)