

塔式法氯化石蜡新工艺

余仲栖 齐运锋 徐奎理 江志波

(化工系)

提 要: 本文论述石蜡氯化的塔式法新工艺,着重考察在塔式反应器中,各因素对氯化反应速度的影响。研究表明,在较高氯气空速下,反应速度由气液传质速率控制,增强反应液的乳化程度是加快反应速度的关键。塔式法新工艺大大地提高了反应速度、缩短了生产周期,是一种基建投资少,生产效率高的生产氯化石蜡工艺。

关键词: 石蜡氯化,塔式反应器,氯化石蜡。

1 前 言

氯化石蜡是正构烷烃的氯化衍生物。 $C_{10} \sim C_{30}$ 的正构烷烃可制成含氯量为40~50%的氯化石蜡,其最重要的用途是代替邻苯二甲酸酯类作聚氯乙烯塑料的助增塑剂。因其价格低廉,能大幅度降低聚氯乙烯制品的成本,故得到广泛应用。

氯化石蜡国内生产几乎全为釜式热氯化法。近年来,我国已报导了石蜡催化氯化的研究^[1]。本文着重考察了在塔式反应器中进行石蜡热氯化反应时,反应温度、反应时间和氯气空速对氯化反应速度的影响。同时也考察了一些有机引发剂对石蜡氯化的催化性能。发现在氯气低空速时,添加引发剂在一定程度上加快了反应速度。但在高空速下,氯化反应速度则由气液传质速率控制。所以,使反应液充分乳化,尽可能地增大气液接触面积,这是提高石蜡氯化反应速度的可靠途径。在塔式反应器中,不添加任何引发剂等其它辅助物质,氯化反应60~90分钟,可获得令人满意的氯化石蜡—42产品。

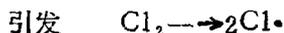
2 实 验 方 法

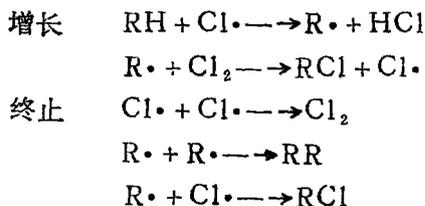
采用分成上下两段的玻璃塔式反应器 $\phi 35 \times 450 / \phi 60 \times 300 \text{mm}$,下段设有测温口和取样口。每批装入200ml熔融的56号白蜡。氯气通过莲蓬头分散进入液层,进行气液氯化反应。控制反应变量为:不同种类的引发剂、温度65~105℃和氯气流量0.1~1.4L/min。开始通氯气后每隔10分钟取样分析氯化石蜡的含氯量等,直到反应结束。

3 结 果 与 讨 论

3.1 引发剂对氯化反应的影响

石蜡的液相热氯化反应是自由基反应。首先,氯分子获得一定的能量而解离成自由基,然后进行连锁反应。反应历程^[2]如下:





氯化反应速度可能会受到自由基产生速度的影响。由于氯分子的解离能为58Kcal/mol, 故使用解离能更低的有机过氧化物(30~40kcal/mol)等作为引发剂可能是有利的。

在反应温度85℃下, 加入0.1%重量的有机引发剂, 以较低的氯气空速反应8小时。发现不同种类引发剂在一定程度上都提高了氯化反应速度, 结果见表1。

表1 不同种类引发剂的影响

引发剂种类	氯化石蜡含氯量(%)
a	38.1
b	37.6
c	38.5
d	36.7
空白试验	34.5

在反应温度90℃下, 提高氯气流量到1.1L/min, 反应80分钟, 进行加引发剂(C)0.1%和空白的对比试验。结果, 石蜡的氯化深度基本相同, 前者为43.2%, 后者为43.1%。

在没有引发剂存在的条件下, 石蜡热氯化反应有诱导期。刚通入氯气时, 反应液呈黄绿色, 随着反应的引发和加速, 反应液颜色逐渐变浅, 诱导期结束后, 反应液呈无色透明状。当反应温度为90℃, 氯气流量为1.1L/min时, 诱导期约3分钟。

以上情况说明, 在氯气低流量时, 引发剂能在一定程度上加快石蜡热氯化反应速度。然而, 由于氯化反应的诱导期很短, 效果不大。在氯气高流量时, 气液传质情况得到很大改善, 引发剂对氯化反应速度的影响基本上被消除。

以下讨论不加引发剂的条件下, 其它因素对氯化反应的影响。

3.2 温度对氯化反应的影响

氯气流量为1.1/min, 反应时间为80分钟, 考察反应温度在65~105℃范围内变化对氯化反应速度的影响。结果如图1所示。从图1可看出温度对反应速度的影响甚微。温度较低时, 由于反应液粘度稍大, 泡沫层较高, 气液传质面积较大, 致使氯化深度倒反比温度较高时大。考虑到温度高时产物的热稳定性较差, 温度低时反应液粘度过大, 液沫夹带严重, 故宜控制温度在80~95℃范围内。

3.3 氯气流量对反应液乳化层高度的影响

反应温度95℃, 氯气流量在0.75~1.4L/min范围内变化, 氯气流量对反应液乳化层高度的影响如图2所示。

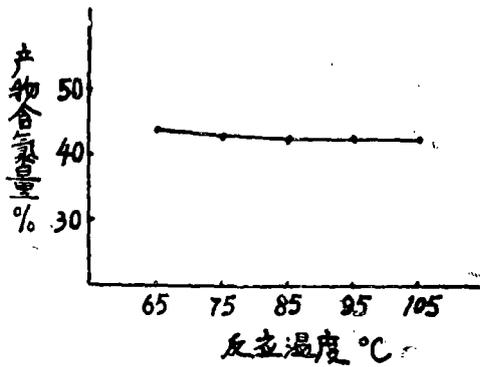


图1 反应温度对产物含氯量的影响

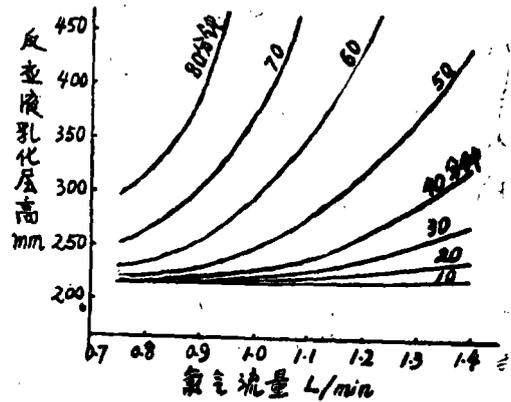


图2 反应液乳化层高与氯气流量的关系

图中每条曲线为等时间线。前20分钟内，反应液氯化深度浅，粘度小，反应液不能被乳化，氯气流量对液层高度影响甚微。随着时间向后延伸，氯化深度增加，反应液粘度变大，反应液乳化程度随氯气流量增大而增大，乳化液层高度迅速增长。氯化深度愈深，反应液粘度愈大，则乳化得越发完善，乳化液层愈高，直至上升到反应器的扩大段。

3.4 氯气流量对氯化反应的影响

反应温度95°C，氯气流量0.75~1.4 L/min对氯化反应速度的影响如图3所示。

反应前期，由于反应液未成乳化状，气液接触不良，氯气只能部分参与反应。尤其在氯气大流量时更为严重，以致氯气流量的变化对氯化深度的影响不明显。所以，反应前期宜采用小流量氯气进行氯化反应。随着反应时间的后移，氯气流量的大小对氯化深度的影响愈益显著。氯气流量提高，反应液被乳化得好，气液接触情况佳，使得氯化反应速度加快，反应液含氯量迅速增

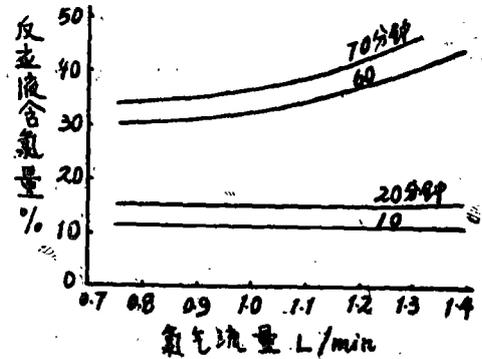


图3 氯气流量对反应液含氯量的影响

高。随之反应液粘度增加，反过来又促使乳化层增高，气液传质速率增大，反应速度加快。反应后期，由于反应液乳化层很高，氯气流量过大会造成严重的液沫夹带，所以，也宜采用小流量氯气进行氯化反应，使最终产品达到规定的含氯量。

3.5 反应时间与氯化深度的关系

反应温度95°C，氯气流量1.1/min，

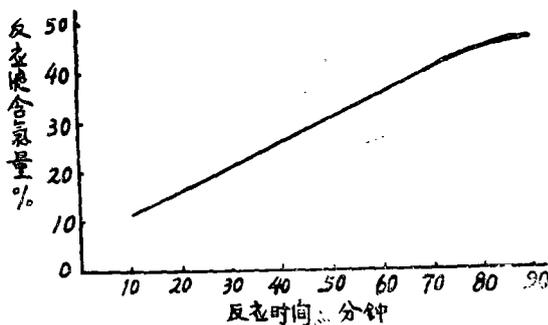


图4 反应时间与氯化深度的关系

氯化反应时间和氯化深度的关系如图4所示。

氯化深度随反应时间的延伸而增长。但当反应液含氯量增大到40%后,反应液粘度较大,传质阻力迅速增大,使传质面积的增加不足以抵消传质阻力的增大所造成的影响,传质速率有所下降。同时,氯化石蜡分子上氯原子多,取代反应的空间障碍较大。从而导致反应速度有所下降。

4 结 论

4.1 采用塔式反应器,在高氯气空速下,石蜡热氯化反应速度由气液传质速率控制。提高反应液的乳化程度,增大气液传质面积是加快反应速度的关键。

4.2 反应温度以80~95°C为宜。当氯气流量为1.1L/min时,在80分钟内可获得令人满意的氯化石蜡—42产品。

4.3 氯气流量宜随反应过程分阶段控制。前期采用小流量,以提高氯气利用率;中期采用大流量,以改善气液传质条件,加快反应速度;后期采用小流量,则可避免液沫夹带。

4.4 塔式法氯化石蜡新工艺大大提高了反应速度,缩短了反应周期,增强了设备生产能力。因此,它是一种基建投资少,生产效率高和经济效益好的生产工艺。

参 考 文 献

[1] 曹声春等,石油化工,(3),137(1986)

[2] 密尔顿·哈里斯著,王建华等译,“有机反应机理基本原理”,P336—338,上海科技出版社,1984

A New Process For Chlorination of Paraffin in The Tower Reactor

Yu Zhongxi ,qi yunfeng ,xu kuili ,Jiang zhibo

(Department of chemical Engineering)

Abstract A new process for chlorination of paraffin in the tower reactor is presented, The effects of various facts on chlorination rate in the tower reactor were studied. The results indicated that the rate-limited step is the velocity of mass transport between gas and liquid phases and that the increase of emulsification level of reaction liquid is key to speed up chlorination rate, The new process is low in cost of capital construction and high in efficiency of production for chlorparaffins, by which the chlorination rate can be greatly increased and the period of production can be shortened.

Keywords: Chlorination of paraffin, Tower reactor,
Chlorparaffins