

# 塔式法合成氯化石蜡最佳工艺的研究

黄恩才 许自强 余仲栖 刘诗飞

化工系

**提 要:** 本文在探讨强化石蜡氯化反应途径的基础上, 提出了塔式法合成氯化石蜡—52的先进工艺。研究中着重考察了反应器的结构型式、氯气流量的大小等因素对反应的影响, 得出了在乳化状态下操作时, 氯化反应速率比目前使用的釜式法老工艺提高约二十倍, 大大地提高了反应器的生产能力, 同时简化了生产工艺, 所得产品质量好。

**关键词** 氯化石蜡 塔式法 合成 工艺。

## 1 引言

氯化石蜡—52是石蜡烃的氯化衍生物。外观金黄色或琥珀色粘稠透明状液体, 具有低挥发性、阻燃、相溶性好等优良性能。其原料易得, 价格便宜, 已日益发展成取代价格较贵的聚氯乙烯(PVC)的主增塑剂邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和邻苯二甲酸二辛酯(DOP)<sup>[1][2]</sup>, 大幅度地降低制品的成本。还可作橡胶、塑料制品的阻燃剂<sup>[3~5]</sup>, 润滑油的抗磨剂<sup>[6~9]</sup>, 耐火防腐涂料的粘接剂<sup>[10]、[11]</sup>等。随着我国工农业生产的迅速发展, 对氯化石蜡的需求量不断增加, 产品具有广阔的发展前途。

世界各国生产氯化石蜡的方法有多种<sup>[10~13]</sup>, 但较成熟的有热氯化、光氯化两种。目前我国均采用液相热氯化法, 依采用反应器型式的异同又分釜式法<sup>[13]、[16]</sup>和塔式法<sup>[14~15]</sup>。釜式法技术较简单, 是国内生产氯化石蜡普遍采用的方法。但该法反应速率慢, 氯气利用率低, 消耗定额高, 即便是生产氯化石蜡—42也需三十多小时, 单釜生产氯化石蜡—52, 反应时间长达五十到六十小时<sup>[12~13]</sup>。因此, 该法生产周期长, 设备效率低。采用多釜串联虽有所改善, 但同时又使设备增多, 操作复杂。为了克服上述缺点, 开发一种新的工艺是生产上急待解决的问题。近二十年来, 各国不断以催化氯化<sup>[13]、[17]</sup>、辐射氯化<sup>[13]、[18]</sup>等方法强化反应, 加快反应速率, 提高氯气利用率, 减少尾气游离氯含量。由于种种原因, 还未能实行大规模的工业生产。

本文在考察影响石蜡氯化反应因素的基础上, 着重探讨强化反应的途径, 找出了塔式法生产氯化石蜡—52的先进工艺。

本文1988年7月10日收到

## 2 实验

### 2.1 主要原材料及规格

#### 2.1.1 固体白石蜡

分子式  $C_n H_{2n+2} (n=25)$

比重  $0.770 \sim 0.872/70^\circ C$

熔点  $48 \sim 51^\circ C$

含水量  $< 0.02\%$

平均分子量 352

沸点  $350 \sim 430^\circ C$

含油量  $< 2\%$

碘值  $< 2$

#### 2.1.2 固体黄石蜡

含油量  $< 2\%$

熔点  $44 \sim 50^\circ C$

#### 2.1.3 液体石蜡

分子式  $C_n H_{2n+2} (n=15)$

沸程  $300^\circ C$  以上

含水 无

$d_4^{20} = 0.830 \sim 0.860$

含芳烃杂质  $< 1\%$

#### 2.1.4 氯气 工业品液氯

#### 2.1.5 碳酸钠 $Na_2CO_3$ 工业品

### 2.2 主要仪器和设备

反应器(塔式), 干燥器(塔式), 吸收器, 液氯钢瓶, 空气压缩机

### 2.3 化学反应方程式

固体石蜡  $C_{25}H_{52} + 7Cl_2 \rightarrow C_{25}H_{45}Cl_7 + 7HCl + Q$

液体石蜡  $C_{15}H_{32} + 6Cl_2 \rightarrow C_{15}H_{26}Cl_6 + 6HCl + Q$

Q—化学反应热

### 2.4 试验装置

装置流程示意图

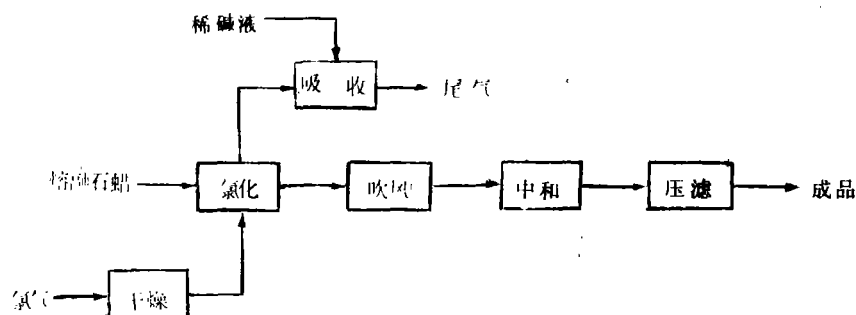


图1 装置流程示意图

原料石蜡于熔融状态下与干燥的氯气在反应器内进行氯化反应, 氯化液达到要求后经吹风、中和、分离等精制过程, 得成品氯化石蜡。氯化反应后的尾气经碱洗后放空。

## 3 影响反应因素的讨论

### 3.1 反应器结构型式的影响

小试研究中的石蜡氯化属气液相之间的反应,我们在氯化石蜡—42的考察中曾使用三口烧瓶作为反应装置,这类同工业生产中使用的搪瓷反应釜,高径比小,只能使氯气在小流量的条件下通过石蜡液层鼓泡进行反应。因此气液接触不良,传质阻力大,氯气在反应釜内的停留时间短,反应后的尾气中游离氯含量较高,每公斤产品(氯化石蜡—42)的耗氯量高达1.2公斤以上。如果对氯化石蜡—52的研究中仍采用这种反应装置,反应时间必然更长,设备的生产能力必然更低,氯气的单耗必然更大,产品经济效益将会减少,所以最好改用其他类型的反应器,其中以带有扩大段的塔式反应器较为理想。反应塔采用玻璃管制,下段长600毫米,直径40毫米,并设有测温口和取样口,上段长300毫米,直径60毫米。反应器的底部装有气体分布器,氯气进入反应器经分布器的小孔以气泡的形式通过石蜡液层,因此增大了气液相接触面积,提高了反应速度。为了使气体均匀地分散到液体内,反应器必须具有良好的气体分布装置。要达到这种要求,只有采用塔式反应器,并且在反应器的上部设置扩大段,由于气体进入扩大段后流速大大降低,使扩大段起到破沫、防止冲料和减少尾气夹带损失。当然,反应器还要具有一定的传热面积,以便反应前预热,反应过程中移除反应热,保证氯化过程在适宜的温度条件下进行。

### 3.2 氯气流量的影响

对一定的投料体积,反应温度为100℃时,随着通氯量的增加,反应速率加快,氯化时间明显缩短,而氯化后的尾气中基本上无游离氯出现(尾气无色)。流量增大到一定程度后,氯化时间不再缩短,若此时再提高氯气流量,氯化时间非但不能缩短,反而有增长的趋势,尾气从无色出现微黄色,游离氯开始增多。流量的不同,在塔式反应器内可以观察到气体分布器的单孔中生成的气泡有三种形式,即生成单气泡、链珠泡和喷射流。

#### 3.2.1 单气泡

当氯气流量小时,从气体分布器的小孔周期地吐出单个气泡,气泡长大到它的浮力与孔周边对气泡的附着力(此力有把气泡拉着的倾向)之间达到平衡时,脱离分布器小孔,几乎呈分散地、有次序地鼓泡从液层上升,液层扰动较轻,只是在气泡经过的附近有较大的湍动,很少有返混现象。

#### 3.2.2 链珠泡

当流量进一步增加,从气体分布器的小孔吐出的气泡明显增多,气泡通过液层相互影响,此时气泡不再是一个一个单独行动,而是像链珠泡似的通过液层向上运动,其形状和大小不一,亦非园球形,塔内液体石蜡有明显的循环,在塔中心部位,氯气气泡的上升速度较大,液蜡随气泡夹带上升,而在反应塔的近壁处,部分液体回流向下,同时夹带部分气体回流,大大延长了氯气和液蜡的接触时间,有利于氯化反应的进行。

#### 3.2.3 喷射流

当氯气流量更加增大,气体离开分布孔后以喷射状态进入石蜡液层,很快在分布器的上方分裂为十分微小的气泡,在石蜡液层中进行无规则的、但总趋势是向上的慢速游动,使塔内形成气液充分混合的雾沫层,此时整个反应液层犹如搅动的肥皂水一样形成乳化状态,液蜡内的含气率很大,床层(微细泡沫液层)体积迅速膨胀,床高明显上升。

在乳化状态下操作时,如果再提高氯气的流量,将有冲料的危险,因此,操作中必须避免这种现象的发生,否则生产条件遭到破坏,造成被迫停产。

上述现象说明,随着氯气流量的增加,气液接触面积不断加大,有利于克服气液反应的传质阻力,当流量增大到一定值后,物料处于乳化状态,气液接触非常良好,传质面积和传质系数达到最大值,气液反应的传质阻力减到极小值,十分有利于反应的进行。若再提高氯气流量,会破坏乳化状态,乳化液转变为大量的溅沫层,尾气夹带大量的液沫。同时,一部分气体以气泡的形式通过床层而形成短路,减小了气液接触时间,反而不利于氯化反应。总之,氯气流量的大小对氯化反应影响很大,最佳气速的选择十分重要,它与原料(氯气和液体石蜡)的特性和反应温度有密切关系。在本研究条件下,氯气的空速范围以6~10升/升·石蜡·分为宜。反应后期,氯化液粘度增大,可相应降低流量。

### 3.3 氯化温度的影响

在氯化石蜡的生产中,国内普遍采用液相热氯化的方法。所谓液相热氯化法,是指氯化时用加热的方法使氯分子得以活化与液体石蜡进行反应的生产方法。氯分子遇热分解的活化能约为20大卡/摩尔<sup>[18]</sup>。实验研究中,在优化氯气流速等工艺条件下,将石蜡予热至65℃以后,即可通氯气进行反应。氯化温度太低,氯分子得以活化的数目少,反应速率慢,生产周期长,氯化后的尾气中氯含量较高,氯气利用率较低。氯化温度提高,有利于氯分子的活化,因此反应速率加快,生产周期短,氯气的利用率也有所提高(尾气中氯含量少)。但若氯化温度过高,由于氯化属强放热反应,有可能使反应的热力学因素居于主导地位,这时反而不利于深度氯化的进行,分解、缩合等副反应可能增多,产品颜色变深,热分解温度较低,产品质量变差。热氯化的温度以80~100℃较为理想。在整个反应时间内,反应前期氯化温度可稍低些,后期可适当提高温度,以保证氯化始终在较高的速率下进行。

### 3.4 氯化时间与氯化速率之间的关系

在优化的工艺条件下,氯化反应的诱导期很短,这说明氯分子获得热量后容易生成自由基参加反应。氯化反应前期的反应速率较快,随着反应时间的延长,氯化反应速率逐渐变低,氯化深度要求越高,氯化反应后期的速率就越小。为制得含氯量52%的氯化蜡,氯化时间70~90分钟即可达到。

对液体石蜡,在氯化温度80℃和氯气流量较小的氯化过程中,氯化时间与产物氯含量(或氯化速率)之间的关系,试验结果为图2。

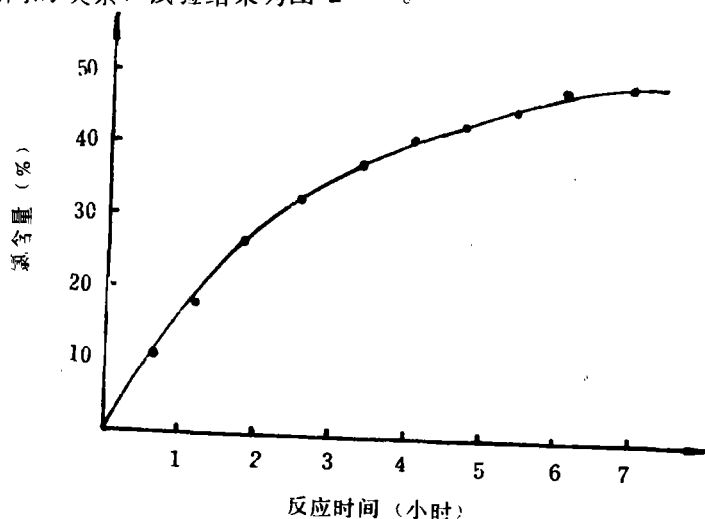


图2 反应时间与石蜡氯含量间的关系

从图 2 可以看出,随着氯化反应时间的延长,曲线斜率逐渐减小,即反应速率逐渐降低。这是因为石蜡的氯化要求越高,反应物分子中氯原子的含量越多,空间位阻效应越大,氯的取代反应越难进行。同时反应物的氯含量越高,则氯化液的粘度越大,气液之间的传质阻力大,使反应速率降低,因而氯化不易进行。

### 3.5 催化剂的影响

石蜡氯化属自由基链锁反应机理,反应速率的大小自然与反应物分子形成自由基的多少(或浓度)有关,可以推想那些容易生成自由基的物质应该具有催化作用。研究中曾选择了数种催化剂加入反应液中进行考查,实验证明,在相同的工艺条件下对氯化作用的影响相差不大。下面是在较小氯气流量下,反应温度为75℃,催化剂浓度均为0.1%,对不同的原料反应5小时的结果如表1

表1、各种催化剂对不同石蜡氯化的影响

含氯量% 原料	催化剂 001	002	003	004
白蜡	45.0	44.3	43.8	46.3
液蜡	42.9	43.6	45.3	42.6
黄蜡	43.8	44.7	45.0	46.0

为了证明催化作用的大小,我们又在同样条件下用液蜡为原料,比较加与不加催化剂对氯化反应速率的影响,结果为表2:

从表2可以看出,在上述条件下加入催化剂,使氯化反应速率有一定的提高。

我们还考察了反应温度较高时,氯气流量与加催化剂之间的关系。结果表明随着流量的增加,催化剂的影响减弱。当氯气的流量增大到使气液反应在乳化状态下进行时,加入催化剂对反应速率无明显影响。这说明在该反应温度下,氯化反应属传质控制,提高反应速率的关键是提高氯气的流量,使反应在乳化状态下进行,这也是强化反应器生产能力的关键。

表2、加与不加催化剂对氯化的影响

液体石蜡	反应1小时 含氯%	反应2小时 含氯%	反应3小时 含氯%
加003	20.4	29.3	38.6
不加003	18.0	24.7	30.2

## 4 产品质量标准及分析结果

表3、氯化石蜡—52质量标准

技术指标	化工部标准	出口标准	优质标准
色泽(铂-钴) ≤	400	150	100
外观	浅黄至黄色	浅黄至黄色	浅黄至黄色
酸值(mg KOH/g)	≤ 0.10	≤ 0.10	≤ 0.10
含氯量(%)	50 ~ 54	50 ~ 54	50 ~ 54
加热减量(%) ≤	1.0	1.0	1.0
比重D <sub>4</sub> <sup>20</sup> ≤	1.25	1.25	1.25

表中列举为化工部一级产品标准,化工部标准编号为HG2-1381-80。

氯化石蜡—52产品分析项目有色泽(外观)、比重、酸值、含氯量及热分解温度等,一九八一年化学工业部颁布的质量标准如表3:

小试研制的氯化石蜡—52产品,检测结果如表4所示。

将小试产品与部颁标准比较,可见其质量超过部颁标准和出口标准,达到优质产品规定的标准,

表4、小试氯化石蜡-52产品分析结果

编 号	外观	色泽	比重	酸值	热分解 温度(°C)	含氯量 (%)	加热 减量
1	浅黄色	250	1.26	0.037	140	50.2	0.064
2	浅黄色	100	1.27	0.057	138	50.1	0.059
3	浅黄色	140	1.26	0.045	138	53.0	0.04
4	琥珀色*		1.255	0.055	135	52.4	0.52

\* 该产品为低熔点黄蜡氯化所得产品。

这是由于该工艺气液接触好，反应快，物料受热时间短，副反应少，产物组成较均一所致。

## 5 结论

5.1 通过系统的试验研究，优选出了塔式反应器生产氯化石蜡-52的先进工艺，比传统的生产方法大幅度提高了反应速率，缩短了生产周期，极大地强化了设备的生产能力，从而节省了基建投资。该法为氯化石蜡生产的连续化、自动化、指明了方向，是技术先进经济效益好、生产可靠的方法。

5.2 该工艺氯气利用率较高，所得产品色泽浅、质量好，达到了优级品的标准。

5.3 对催化氯化进行了评比考察，找出了几种在较低的氯气流速时，提高氯化反应速率明显的催化剂，给强化釜式法生产工艺提供了理想的途径。

## 参 考 文 献

- [1]、特昭47-18214
- [2]、Fr 1584895；Fr 1584896
- [3]、特昭46-37673；特昭 46-21938
- [4]、Ger Offen 2048353
- [5]、US 8668155；US 8635821
- [6]、特昭46-4251
- [7]、日本金属学会志 35(10) 980~997 (1971)
- [8]、Fr 1561793
- [9]、US 3496107
- [10]、特昭 45-17068
- [11]、Ger Offen 2123353；2001612
- [12]、PB报告 73377 P 2308~10, 2215~6, 2059~60
- [13]、US 2941013；US 3567921；US 3584066；US 3392098；US 356710；US 2916428
- [14]、Fr 1517375；Fr 1447624
- [15]、petro & Petro chemical international vol 12 87~88 (1972)
- [16]、特昭 47-05922

[17]、Ger offen 2150599。

[18]、天津大学等校合编：基本有机合成工艺学（上册），中国工业出版社，42~45（1961，8）。

## The Optimum Technology study of 'towering Reaction Method Synthesizing Chlorinated Paraffin

Huang Enchai      Xu Ziqiang

Yu Zhongxi      Liu Shifei

(The Chemical Engineering Dept)

**Abstract.** Through observing the factors which affect the paraffin chlorination we put forward the method which use towering reactor to synthesize chlorinated paraffin—52

In research we mainly paid our focus on how the affecting factors such as the structure of reactor flow rate of chlorine to affect the production of chlorinated paraffin we finally gained that under emulsification state the chlorinating rate of the new method was twenty times of the old one. This method simplified the production technology increased the production capacity of the reactor and leveled the quality of product.

**Keywords** chlorinated paraffin towering reaction method, synthesizing technology