

塔式法合成氯化石蜡—70 的研究*

黄恩才 王书华 刘诗飞* 黄建美**

(郑州工学院化工系)

(郑州化工三厂)

摘 要: 本文提出了用塔式反应器由氯蜡—52光氯化合成氯蜡—70的新方法。着重考察了影响反应的主要因素,获得了适宜的反应条件。在该条件下,合成氯蜡—70所需时间短,大大地提高了氯化反应速度和反应器的生产能力,产品色泽好,各项技术性能指标符合要求。

关键词: 氯蜡—70, 氯蜡—52, 塔式反应器, 光氯化, 反应条件。

中国图书分类号: TQ316

氯化石蜡属精细有机化工产品,是由高级石蜡烃氯化而成的氯代衍生物。氯化石蜡—70因其含氯量为70%而得名。常温下为固体,外观为结晶块状,破裂后恰似松香样的天然树脂,工业上使用的为白色或浅琥珀色粉末。

固体氯蜡—70在国外是六十年代中期到七十年代发展起来的精细化工产品^(1, 2)。由于其无臭、无毒、可溶于多种有机溶剂、阻燃性能优异,并且价格便宜。因此,广泛应用于塑料、橡胶等添加型阻燃剂;涂料、油墨的添加剂;粘合剂的改性剂;织物防火、防水的处理剂和抛光剂;木材防腐、防蛀的浸渍剂;电介质流体、电绝缘材质的防霉剂;造纸工业的施胶剂等^(3~5)。1983年以前我国未生产此产品,用户靠进口。近几年来我国沈阳、上海少数厂家^(5, 6)开始研制,已可小批量试生产,均采用悬浮法和溶剂法在釜式反应器中进行生产,所以又称釜式法。该法反应速度慢,生产周期长达四十小时左右,工艺落后。为了克服上述缺点,进一步开展对氯蜡—70的研制,开拓新的生产方法是十分必要的。本研究以氯化石蜡—52为原料,在塔式反应器内采用汞灯照射的光氯化法,对影响反应的主要因素进行了考察,得出了合理的反应条件,为工业应用提供了初步依据。

1 试验及装置流程

1.1 原料

氯化石蜡—52: 浅黄色至金黄色粘稠状液体,含氯量50%左右。

液氯: 工业级,纯度>99.5% (体积%)、含水<0.06% (重量%)。

有机氯溶剂: 工业级,无色透明液体。

1.2 试验仪器及装置流程

1.2.1 主要仪器

* 参加实验的还有本系毕业生李国强,徐文斌。

** 收稿日期: 1991-01-19

塔式反应器（玻璃制）、吸收器（塔式）、液氯钢瓶、干燥器、空气压缩机、真空泵、汞灯等。

1.2.2 试验装置和操作

装置流程示意图如图 1:

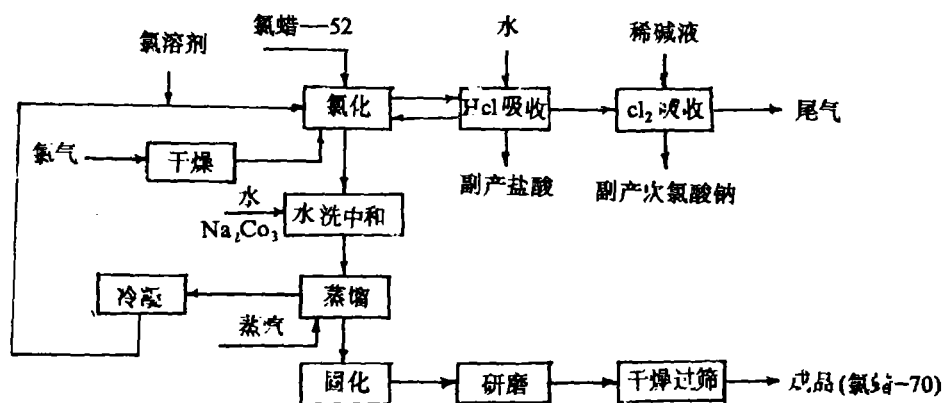


图 1 装置流程示意图

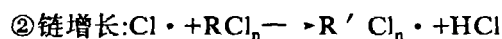
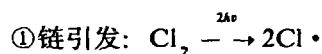
原料氯蜡—52 与有机氯溶剂按配比加入反应器和干燥的氯气在塔内进行光氯化反应，反应液经分析达到要求后停止通氯，经水洗、中和、蒸馏、固化、研磨、过筛即得成品。蒸馏回收的氯溶剂循环，尾气经水吸收、碱液中和后放空。

2 反应机理与结果讨论

2.1 反应机理

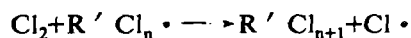
在光化学中，物质发生反应需要的能量靠光源，光的波长不同，能量不同。处于基态的分子，吸收一定波长的光后，电子发生跃迁，分子从基态转变到高能态，这个过程称为激发。处于激发态的分子，键长增大，键能下降，因此其键能较基态时为小。这就是说在光化学反应中，分子通过吸收一定波长的光而激活，导致化学键的削弱，使分子发生反应的活化能较小，从而更有利化学反应的进行。

本反应属气液非均相光氯化反应。氯气首先溶解在氯化液中，然后在光的照射下，变成能量较高的活化分子（或叫自由基），活化分子碰到能发生反应的物质（氯蜡—52）时，则发生化学反应。活化分子所含有的较高的能量，在反应过程中如果没有全部消失，即将它的这部分能量转移给反应物。而反应物又有可能把能量转移给别的氯分子，使这个氯分子又变为含能较高的活化分子；这样化学反应便连续不断的进行下去。这个链锁反应可用以下反应式来描述：



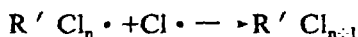
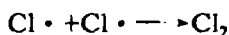
RCl_n —表示氯蜡—52 分子的通式；

R' —表示烃基(比烃基 R 少一个氢原子)。

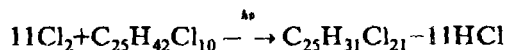


.....

③链终止: 由于自由基偶联等原因可以导致自由基消失和反应终止。例如:



以氯蜡-52 为原料进行光氯化的总反应式为:



2.2 结果讨论

2.2.1 光照与无光照反应对比实验

原料配比: 氯溶剂与氯蜡-52 之比为 3: 1; 反应温度为 60℃; 通氯量 6 小时 (流量不变)。在上述原料配比和工艺条件相同的情况下, 产品分析结果:

有光照其含氯量为 70.05%

无光照其含氯量为 57.50%。

无光照比有光照产品含氯量低的多, 说明光氯化反应速度快, 生产周期短, 所以采用光氯化优于热氯化。

2.2.2 反应器结构型式

试验条件: 氯溶剂与氯蜡-52 配比为 3: 1

反应温度 60℃

氯气流量 14.25 克/小时,

在上述条件下光氯化反应 8 小时:

采用塔式反应器产品含氯量 76.8%

采用釜式反应器为 71.4%。

说明塔式光氯化法优于釜式法, 因为塔式反应器较有利于光照, 对同样多的反应液, 由于反应塔径小于反应釜, 液柱较高, 延长了氯气在反应区的停留时间, 这些都有利于氯化反应, 所以应采用塔式法光氯化。

2.2.3 反应温度

在塔式反应器内进行光氯化, 试验条件:

氯溶剂与氯蜡-52 之比为 3: 1

氯气流量 16.1 克/小时, 反应 6 小时, 在四个不同反应温度下的结果如下:

反应温度 (℃)	55	60	65	70
产品含氯量 (%)	71.82	71.80	71.40	71.5

结果表明, 在上述温度范围内进行光氯化反应, 对产品含氯量无明显影响, 说明温度对反应速度影响不大, 在这一点上也证明了光化学和热化学是完全不同的化学领域。但温度太低, 宏观反应速度低, 反应时间会拖长。温度太高氯溶剂挥发量增大, 会加大其损耗和冷凝器的负荷。所以以 55~60℃ 为宜。

2.2.4 氯溶剂与氯蜡-52 的配比

原料氯蜡-52 粘度较大, 若不加有机氯溶剂稀释继续反应, 氯化速度明显降低, 反应时间会大大延长。加入氯溶剂的目的就是为了改善这种状况。试验中保持相同的工艺条件和通氯时间, 在两种反应温度下进行考察, 结果如表 1。

表 1 氯溶剂不同对比对氯化产物的影响

有机氯溶剂 氯蜡-52	产品含氯量(%)		热分解温度(℃)		外观	
	55℃	65℃	55℃	65℃	55℃	65℃
1:1	62.53	60.70	/	/	褐色液体	褐色液体
3:1	72.83	71.54	126	135	白色粉末	白色粉末
4:1	71.73	71.91	117	128	"	"
5:1	71.42	70.63	120	110	"	"

由表 1 可以看出:不论是在 55℃ 或是 65℃ 下进行反应, 1:1 的配比氯化结果产品含氯量均在 60% 左右。说明溶剂少, 反应液粘度大, 氯气不容易溶解, 溶解了的氯扩散困难, 产生的自由基运动受阻, 与氯蜡-52 的碰撞频率减少, 反应速度减慢。同时由于氯化液粘度大, 传热不良, 反应放出的热量易于局部积累过热, 引起部分产物分解, 聚合或碳化, 使氯化液呈褐色。若配比过大, 反应速度非但不能提高, 反而减少了反应器的有效体积, 生产能力降低, 所以 3:1 较佳。在此条件下产物的热分解温度较高, 这可能是由于在该条件下氯化产物较均一的原因。

2.2.5 氯气流量

在相同配比和氯化温度下, 试验表明有一个较合适的氯气流量, 在该流量范围内反应速度大。但由于反应过程中氯化液粘度逐渐增大, 反应过程氯气的流量应作相应的调整, 以保证氯气的利用率也能较高。

2.2.6 添加剂

试验条件: 氯溶剂与氯蜡-52 配比 3:1

反应温度 60℃

反应时间 6 小时

在试验条件下加添加剂 A10~15ppm, 产品为白色粉末, 含氯量 73.65%。若不加则为淡黄色粉末, 含氯量 69.45%。加入添加剂的产品含氯量高、色泽好, 主要原因是该添加剂消除了反应区杂质的影响, 提高了反应液透光率, 有利于光氯化反应的进行。

2.3 产品质量

氯化石蜡-70, 我国目前处于试生产阶段, 暂无国家标准或部颁标准, 本研制所得产品规格与国内外同类产品^[5]对照如表 2

表 2 氯化石蜡-70 技术标准

指标名称	美国大祥	日本三 I	英国 ICI	上海电化厂	本研究产品 (NO.6)
含氯量(%)	> 70	70	70	70±2	71.73
平均分子量	1060	1063	1000	1060	1060
比重(D ₄ ²⁵)	1.66	1.6~1.7	1.63	>1.60	1.62
软化点(℃)	102		85~95	>85	89
酸值(%)			<0.5	<0.5	0.32
外观		白色粉末			白色粉末

由表 2 可知塔式法光氯化产品质量达到或超过国内外同类产品的标准。这是由于该法

反应温度低、反应时间短、副反应少、产物组成均一性好, 所以产品质量较好。

3 结 论

3.1 本研究通过光照和无光照, 在塔式反应器和釜式反应器中氯化对比实验, 得出了塔式法光氯化合成氯化石蜡-70 的新方法。

3.2 提出了以氯化石蜡-52 为原料进一步深氯化反应的机理为自由基链锁反应。

3.3 对氯化反应的主要影响因素进行了考察, 获得了较佳的工艺生产条件, 在该条件下, 反应速度大, 产品质量好, 为工业生产提供了初步的依据。

参 考 文 献

- (1) B.P. 1, 197, 165.
- (2) U.S. 3, 567, 610.
- (3) 特昭 46-21938; 47-8936; 47-14775; 50-1358.
- (4) C.A. 91, 75957e; 105, 156023g.
- (5) 陈天津. 上海化工. 1985, 16~18
- (6) 李 宾. 辽宁化工. 1986, 27~28

Study of Chlorinated Paraffin-70 Synthesis By Tower Reactor

Huang Enchai Zhang Yadong
(Zhengzhou Institute of Technology)

Huang Jangmei
(Zhengzhou 3rd Chemical Engineering Factory)

Abstract: In this paper, a tower reactor method for photosynthesis of chlorinated paraffin-70 from chlorinated paraffin-52 was put forward and the factors which affected on this synthesis were discussed. The optimum conditions were obtained. Under these condotions, the time length for photosynthesis of chlorinated paraffin-70 was less than 10 hours. This time length reduction increased the reaction speed and is beneficial to the productive capacity of the reactor.

KeyWords: chlorinated paraffin- 70, chlorinated paraffin- 52, Tower Reactor, Photochlorize, Reaction conditions