



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112774591 B

(45) 授权公告日 2022. 09. 23

(21) 申请号 202011563992.0

(22) 申请日 2020.12.25

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112774591 A

(43) 申请公布日 2021.05.11

(73) 专利权人 北京化工大学
地址 100029 北京市朝阳区北三环东路15号

专利权人 浙江衢州巨塑化工有限公司

(72) 发明人 张亮亮 周黎昶 初广文 林金元
孙宝昌 陈建峰 张一栋 邹海魁
吴志刚 余云飞 罗勇 李天娇

(74) 专利代理机构 北京正理专利代理有限公司
11257

专利代理师 赵晓丹

(51) Int.Cl.

B01J 19/00 (2006.01)

B01J 19/18 (2006.01)

B01J 19/28 (2006.01)

B01J 4/00 (2006.01)

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 17/386 (2006.01)

C07C 21/08 (2006.01)

(56) 对比文件

US 2011131937 A1, 2011.06.09

DE 102012100036 A1, 2013.07.04

JP H03265602 A, 1991.11.26

CN 105906468 A, 2016.08.31

审查员 彭清梅

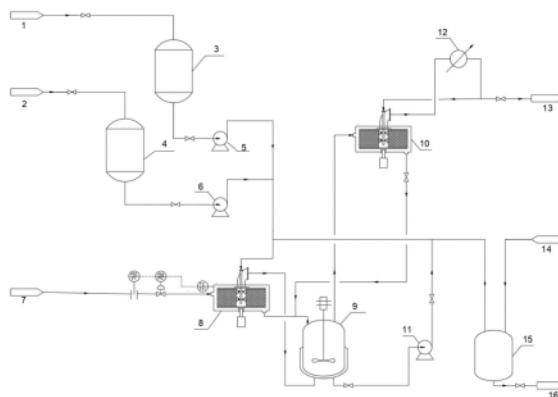
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

一种偏氯乙烯的连续化制备系统及方法

(57) 摘要

本发明提供一种偏氯乙烯的连续化制备系统及方法,本发明通过两级超重力反应器耦合,采用水蒸气汽提的方式将产物偏氯乙烯与水蒸气以共沸物形式从反应体系蒸出,以该方式得到的产物纯度较高,同时基于汽提和超重力配合,使得三氯乙烯与碱液快速混合传质,将产物偏氯乙烯以共沸物的形式从反应体系中快速蒸出(基于水蒸气的快速扩散),使反应一直向生成偏氯乙烯的方向进行,转化率得到显著提升,试验装置证明,本发明可使偏氯乙烯产品纯度稳定在98%(质量分数)以上,使氯化盐废水TOC值降低到100mg/L以下,降低物耗和后续含盐废水处理的成本。



1. 一种偏氯乙烯的连续化制备方法,应用于偏氯乙烯的连续化制备系统,其特征在于,所述偏氯乙烯的连续化制备系统包括:

第一超重力反应器,其液体入口与三氯乙烷和碱液的进液管路连通,其气体入口与水蒸气管路连通;

搅拌釜,其液体进口与所述第一超重力反应器的液体出口连通,气体进口与所述第一超重力反应器的气体出口连通,所述搅拌釜通过第一分支管路与外部的一产品储罐连通;

第二超重力反应器,其液体出口与所述搅拌釜的液体进口连通,气体进口与所述搅拌釜的气体出口连通;以及

冷凝循环管路,与所述第二超重力反应器的气体出口和气体入口形成冷凝回路;

所述连续化制备方法包括:

a. 将原料1,1,2-三氯乙烷和碱液按照一定比例连续加入第一超重力反应器内,充分混合,快速反应;同时水蒸气连续通入第一超重力反应器中,与反应料液换热;

b. 第一超重力反应器内的料液中产物偏氯乙烯和部分未反应完全的三氯乙烷受热气化后被水蒸气从第一超重力反应器的顶部带出,随后从搅拌釜的底部通入搅拌釜中;第一超重力反应器内剩余料液从反应器底部流出,随后从搅拌釜的顶部流入搅拌釜中;

c. 上述从第一超重力反应器内排出的气体和液体在搅拌釜内逆流接触,充分传质换热,气体中夹带的三氯乙烷大部分被洗涤到液相中,液体中溶解的偏氯乙烯被大部分汽提到气相中,接触后的气体从搅拌釜顶部排出,液体从搅拌釜底部排出;

d. 上述从搅拌釜底部排出的液体按一定比例分为两股,一股作为循环液,经循环泵循环回第一超重力反应器中,另一股作为副产物氯化盐的溶液经过盐酸中和后采出;

e. 上述从搅拌釜顶部排出的气体通入第二超重力反应器中,在第二超重力反应器内与回流冷凝液充分接触混合,重组分在第二超重力反应器回流冷凝液的冷却下液化,从第二超重力反应器底部排出,通入上述的搅拌釜中,作为循环液;轻组分以气化状态从第二超重力反应器顶部排出;

f. 上述的从第二超重力反应器顶部排出的轻组分气体经过冷凝器后变成产品偏氯乙烯的液体,随后该液体以一定比例分为两股,一股作为循环液通入第二超重力反应器中,作为上述的回流冷凝液,一股作为偏氯乙烯产品采出。

2. 根据权利要求1所述的连续化制备方法,其特征在于,所述搅拌釜通过第二分支管路与所述第一超重力反应器的液体入口连通,所述连续化制备系统还包括:

第一阀门,位于所述第一分支管路上;

第二阀门,位于所述第二分支管路上。

3. 根据权利要求2所述的连续化制备方法,其特征在于,所述连续化制备系统还包括:

阀门控制器,与所述第一阀门和/或所述第二阀门耦接,用于控制对应阀门的开合度。

4. 根据权利要求3所述的连续化制备方法,其特征在于,所述连续化制备系统还包括:检测器,检测三氯乙烷和碱液的进液管路处的流量;

处理器,根据所述流量确定所述对应阀门的开合度。

5. 根据权利要求1所述的连续化制备方法,其特征在于,所述第一超重力反应器和所述第二超重力反应器为旋转填充床。

6. 根据权利要求5所述的连续化制备方法,其特征在于,所述旋转填充床内设有疏油填

料。

7. 根据权利要求6所述的连续化制备方法,其特征在于,所述疏油填料上形成有多个贯穿的微孔。

8. 根据权利要求7所述的连续化制备方法,其特征在于,所述微孔为微纳尺度。

9. 根据权利要求6、7、或8所述的连续化制备方法,其特征在于,所述第一超重力反应器的气体入口位于所述第一超重力反应器的侧壁上,并且朝向所述填料内部设置。

一种偏氯乙烯的连续化制备系统及方法

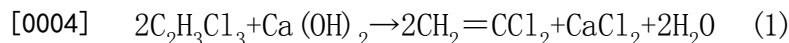
技术领域

[0001] 本发明涉及偏氯乙烯的制备领域,更具体的,涉及一种偏氯乙烯的连续化制备系统及方法。

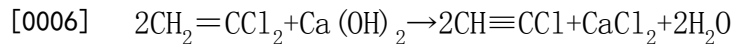
背景技术

[0002] 偏氯乙烯做为一种重要的聚合单体,是生产聚偏二氯乙烯(PVDC)树脂和PVDC乳胶的主要单体,也是生产氯氟烃替代物的一种重要中间体,在医药、燃料等行业也具有重要的地位,用途相当广泛。其聚合物可用于纤维,改性树脂,涂料,粘合剂,防火涂料,食品和化学品包装材料。目前国内主要采用的是1,1,2-三氯乙烷液相皂化法,但现有的1,1,2-三氯乙烷皂化反应工艺落后,造成设备生产能力低,能耗高,VDC纯度低,易生成副产物氯乙炔。且氯乙炔极不稳定,极易分解、自燃,浓度积聚时甚至发生爆炸,对安全生产造成一定威胁。因此必须改进连续反应制备偏氯乙烯的系统,以提高设备生产能力,保证生产过程的安全。

[0003] 对于1,1,2-三氯乙烷连续反应制备偏氯乙烯,根据所用碱的不同,皂化又可分为氢氧化钠法,氢氧化钙法和氢氧化铵法。其中氢氧化钙法因为成本低,氯乙炔的生成量较低,反应比较安全,因而被广泛应用,其反应方程式如下:



[0005] 而1,1,2-三氯乙烷与氢氧化钙反应生成偏氯乙烯的同时,还会发生副反应生成氯乙炔、顺式1,2-二氯乙烯和反式1,2-二氯乙烯,反应如下所示:



[0009] 当前主要的工业生产工艺为1,1,2-三氯乙烷和氢氧化钙溶液在大型搅拌釜中反应,随后通过多级精馏塔精馏分离轻重组分,得到精制后的偏氯乙烯产品和副产的氯化钙溶液。如中国专利CN 200310122646.9报道了一种采用多级搅拌釜串联制备偏氯乙烯的方法以达到高转化率。中国专利CN 201780050736.1报道了一种反应釜设备,采用装备多级叶轮的搅拌釜以改善该反应的反应性。但是上述方法均存在例如副产物含量高、转化率低, $CaCl_2$ 废水中总有机碳(TOC)值高等问题,且业内也没有良好的解决方法。

发明内容

[0010] 为了解决上述问题中的至少一个,本发明一方面提供了一种偏氯乙烯的连续化制备系统,包括:

[0011] 第一超重力反应器,其液体入口与三氯乙烷和碱液的进液管路连通,其气体入口与水蒸气管路连通;

[0012] 反应釜,其进口与所述第一超重力反应器的液体出口连通,气体进口与所述第一超重力反应器的气体出口连通,所述反应釜通过第一分支管路与外部的一产品储罐连通;

[0013] 第二超重力反应器,其液体出口与所述反应釜的液体进口连通,气体进口与所述

反应釜的气体出口连通;以及

[0014] 冷凝循环管路,与所述第二超重力反应器的气体出口和气体入口形成冷凝回路。

[0015] 在优选的实施例中,所述反应釜通过第二分支管路与所述第一超重力反应器的液体入口连通,所述连续化制备系统还包括:

[0016] 第一阀门,位于所述第一分支管路上;

[0017] 第二阀门,位于所述第二分支管路上。

[0018] 在优选的实施例中,还包括:

[0019] 阀门控制器,与所述第一阀门和/或所述第二阀门耦接,用于控制对应阀门的开合度。

[0020] 在优选的实施例中,还包括:

[0021] 检测器,检测三氯乙烷和碱液的进液管路处的流量;

[0022] 处理器,根据所述流量确定所述对应阀门的开合度。

[0023] 在优选的实施例中,所述第一超重力反应器和所述第二超重力反应器为旋转填充床。

[0024] 在优选的实施例中,所述旋转填充床内设有疏油填料。

[0025] 在优选的实施例中,所述疏油填料上形成有多个贯穿的微孔。

[0026] 在优选的实施例中,所述微孔为微纳尺度。

[0027] 在优选的实施例中,所述第一超重力反应器的气体入口位于所述第一超重力反应器的侧壁上,并且朝向所述填料内部设置。

[0028] 本发明进一步提供一种偏氯乙烯的连续化制备方法,所述连续化制备方法包括:利用如上所述的连续化制备系统制备偏氯乙烯。

[0029] 本发明的有益效果:

[0030] 本发明提供一种偏氯乙烯的连续化制备系统及方法,本发明通过两级超重力反应器耦合,采用水蒸气汽提的方式将产物偏氯乙烯与水蒸气以共沸物形式从反应体系蒸出,以该方式得到的产物纯度较高,水蒸气一方面通过外部的的水蒸气源补充,另一方面可以经过反应循环再利用,形成水蒸气循环,进而可以保证水蒸气的用量,不需要大量水蒸气;进一步的,采用共沸物结合多级超重力反应器,针对本发明的反应体系中的共沸物特性,大大提高了共沸物的气相传质和液相传质效率,进而使得反应整体转化率更高,同时基于汽提和超重力配合,使得三氯乙烷与碱液快速混合传质,将产物偏氯乙烯以共沸物的形式从反应体系中快速蒸出(基于水蒸气的快速扩散),使反应一直向生成偏氯乙烯的方向进行,转化率得到显著提升,试验装置证明,本发明可使偏氯乙烯产品纯度稳定在98%(质量分数)以上,使氯化盐废水TOC值降低到100mg/L以下,降低物耗和后续含盐废水处理的成本。

附图说明

[0031] 为了更清楚地说明本发明实施方式或现有技术中的技术方案,下面将对实施方式或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施方式,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0032] 图1示出本发明实施方式中一种偏氯乙烯的连续化制备系统结构示意图。

[0033] 图1的附图标记,1、三氯乙烷溶液入口;2、氢氧化钙溶液入口;3、一号储罐;4、二号储罐;5、一号泵;6、二号泵;7、水蒸气入口;8、第一超重力反应器;9、搅拌釜反应器;10、第二超重力反应器;11、循环泵;12、冷凝器;13、产品偏氯乙烯出口;14、中和剂盐酸入口;15、调节罐;16、氯化盐废水出口。

具体实施方式

[0034] 下面将结合本发明实施方式中的附图,对本发明实施方式中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施方式仅仅是本发明一部分实施方式,而不是全部的实施方式。基于本发明中的实施方式,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施方式,都属于本发明保护的范围。

[0035] 本发明发明人研究发现,目前制备偏氯乙烯的主流生产工艺是:三氯乙烷和氢氧化钙溶液在大型搅拌釜中反应,随后通过多级精馏塔精馏分离轻重组分,得到精制后的偏氯乙烯产品和副产的氯化钙溶液,但是目前存在诸多不足,例如产品转化率低、极易发生多个副反应等,业内仍然没有较好的解决方式,同时业内研究者不知晓导致其不足的原因所在,有关方面的研究进展一直停滞不前。

[0036] 经过发明人的实验探究,导致上述不足的原因是在搅拌釜中气液混合较差,导致油水两相不能充分接触,且氢氧化钙极易粘附,反应釜内压降较大,无法及时转移产品,导致转换率低,并且容易造成设备堵塞;而且由于油水两相混合效果差,造成局部碱过量,且反应时间长,极易发生多个副反应。

[0037] 具体如下所示:

[0038] (1) 反应效率低,反应时间长。1,1,2-三氯乙烷与氢氧化钙悬液是完全不互溶的,1,1,2-三氯乙烷是典型的有机物,油相液体,而氢氧化钙微溶于水,其在水中呈现水相悬液形态。在传统的搅拌釜反应器内有机物呈大油滴状团聚甚至直接出现分层现象,而部分未溶解在水中的氢氧化钙还可以在反应釜中作为吸附核,油滴在氢氧化钙微核表面团聚、包覆。由于有机物和水溶液混合效果较差,两种反应物的实际接触面积小,造成反应速率低,反应时间长。据调研,当前主流工艺反应时间长达10小时。

[0039] (2) 分离效果差,蒸汽用量大。当前工业上采用精馏的方式精制产品,由于传统的搅拌釜反应器出口气体中产物含量低,副产物多,造成后续精馏分离消耗大量能量。在前述专利所用釜式反应器中,汽提分离偏氯乙烯的汽液接触面积小,导致偏氯乙烯汽化进入气相的速率慢,分离效果差,蒸汽用量大。

[0040] (3) 搅拌釜体积大,能耗高,投资高。采用单个搅拌釜反应效果不理想,采用前述专利所说的多级串连搅拌釜,虽能使反应效率有所提高,但大大增加了反应设备体积,使得能耗增加,投资增大。

[0041] (4) 副产物含量高。采用传统搅拌釜进行反应,由于釜内油相1,1,2-三氯乙烷与水相氢氧化钙悬液接触不充分,造成碱浓度分布不均,且生成的偏氯乙烯由于分离效果差,不能及时脱离反应体系,这使得偏氯乙烯会进一步和碱进行深度反应生成氯乙炔。同时,1,1,2-三氯乙烷会同步地反应生成顺式1,2-二氯乙烯和反式1,2-二氯乙烯。且反应时间越长,上述氯乙炔、顺式1,2-二氯乙烯和反式1,2-二氯乙烯累计的量越大。此外,由于传统搅拌釜分离效果差,反应时间长,容易导致产物偏氯乙烯自聚生成聚偏氯乙烯。

[0042] (5) CaCl₂废水中总有机碳(TOC)值高。传统搅拌釜内由于混合与分离效果差,反应物三氯乙烷反应不完全,同时反应生成的偏氯乙烯不能及时采出与碱液生成氯乙炔,使得CaCl₂废水中TOC值偏高,增加了后续废水处理的成本。据调查,当前主流工艺出釜CaCl₂废水中TOC值约为150mg/L。

[0043] 有鉴于此,本发明提供一种新的连续化制备系统,如图1所示,其具体包括:

[0044] 第一超重力反应器8,其液体入口与三氯乙烷1和碱液2的进液管路连通,其气体入口与水蒸气管路连通;

[0045] 反应釜9,其进口与所述第一超重力反应器8的液体出口连通,气体进口与所述第一超重力反应器8的气体出口连通,所述反应釜9通过第一分支管路与外部的一产品储罐15连通;

[0046] 第二超重力反应器10,其液体出口与所述反应釜9的液体进口连通,气体进口与所述反应釜9的气体出口连通;以及

[0047] 冷凝循环管路,与所述第二超重力反应器10的气体出口和气体入口形成冷凝回路(例如冷凝回路上包括了冷凝器12)。

[0048] 本发明通过两级超重力反应器耦合,采用水蒸气汽提的方式将产物偏氯乙烯与水蒸气以共沸物形式从反应体系蒸出,以该方式得到的产物纯度较高,水蒸气一方面通过外部的的水蒸气源补充,另一方面可以经过反应循环再利用,形成水蒸气循环,进而可以保证水蒸气的用量,不需要大量水蒸气;进一步的,采用共沸物结合多级超重力反应器,针对本发明的反应体系中的共沸物特性,大大提高了共沸物的气相传质和液相传质效率,进而使得反应整体转化率更高,同时基于汽提和超重力配合,使得三氯乙烷与碱液快速混合传质,将产物偏氯乙烯以共沸物的形式从反应体系中快速蒸出(基于水蒸气的快速扩散),使反应一直向生成偏氯乙烯的方向进行,转化率得到显著提升,试验装置证明,本发明可使偏氯乙烯产品纯度稳定在98%(质量分数)以上,使氯化盐废水TOC值降低到100mg/L以下,降低物耗和后续含盐废水处理的成本。

[0049] 可以理解,本发明创新地采用了利用气提的方式,采用系统本身需要的水蒸气复用为气提用气,从而一方面不会增大设备成本,仅需要对管路进行改造,另一方面采用气提的方式快速将产品以共沸形式排出,进而能够快速转移产品,使反应一直向生成偏氯乙烯的方向进行,转化率得到显著提升。

[0050] 在图1未示出的实施例中,所述反应釜通过第二分支管路与所述第一超重力反应器的液体入口连通,本发明还包括:

[0051] 第一阀门,位于所述第一分支管路上;

[0052] 第二阀门,位于所述第二分支管路上。

[0053] 本实施例中通过第一阀门和第二阀门的控制,可以调节返回至第一超重力反应器中的流量和产品储罐的流量,进而控制整个反应系统的反应平衡,提高整体的反应转化率。

[0054] 进一步的,在一些实施例中,还包括:

[0055] 阀门控制器,与所述第一阀门和/或所述第二阀门耦接,用于控制对应阀门的开合度。

[0056] 本实施例中,可以通过阀门控制器自动控制阀门开合度,进而无需人工手动控制。

[0057] 进一步的,本发明还包括:

[0058] 检测器,检测三氯乙烷和碱液的进液管路处的流量;

[0059] 处理器,根据所述流量确定所述对应阀门的开合度。

[0060] 该实施例中,可以通过检测器检测原料进口的流量,进而根据该流量反馈来调节阀门开合度,即该实施例的调节基于整体流量来控制,具有针对性并且可以自动动态调节。

[0061] 此外,在本发明实施例中,冷凝循环管路还可以包括多个冷凝器,本发明对此不做赘述。

[0062] 此外,在本发明中,可以对超重力反应器进行针对性选择,所述第一超重力反应器和所述第二超重力反应器为旋转填充床。

[0063] 该实施例中,对于水蒸气的汽提而言,其强调气相的分散混合,采用旋转填充床中的填料进行传质混合,大大加强整体分散效果和气提效果,采用定转子进行液体反应,进而增大液体的碰撞面积,提高液相反应效率。

[0064] 进一步的,本发明为了使得不易发生堵塞现象,所述第一超重力反应器为旋转填充床,所述旋转填充床内设有疏油填料。

[0065] 可以理解,超重力技术一种典型过程强化技术,目前已经被成功应用于各种强化传质、传热和微观混合的工业过程中并取得了优异的成果,其特点是设备占地面积小,停留时间短,传质效率高,反应快速高效。

[0066] 本发明将超重力技术与汽提技术结合,将之应用于偏氯乙烯的制备工艺中,在第一超重力反应器内,碱液和三氯乙烷充分混合,快速反应;同时在水蒸气作用下,反应体系充分湍动,高效传质换热,产物偏氯乙烯与水蒸气以共沸物形式从反应体系蒸出,水蒸气通入到第一超重力反应器内快速带走反应生成的偏氯乙烯,使反应向有利于偏氯乙烯生成的方向进行,从而可很大程度抑制副反应发生。并且由于产物在系统中的停留时间大大缩短,产物自聚问题得到了有效解决。

[0067] 下面以图1为例,对本发明的连续化制备系统进行详细说明。如图1所示,其具体包括:一种用于连续反应制备偏氯乙烯的工艺系统,其特征在于,包括:第一超重力反应器(8)、搅拌釜(9)、第二超重力反应器(10)、冷凝器(12)、一号储罐(3)、二号储罐(4)、调节罐(15)、循环泵(11)、一号泵(5)、二号泵(6);一号储罐(3)和二号储罐(4)分别通过一号泵(5)和二号泵(6)连接第一超重力反应器(8)液体入口;第一超重力反应器(8)液体出口连接搅拌釜液(9)体入口;搅拌釜(9)液体出口连接循环泵入口(11);循环泵出口(11)连接第一超重力反应器(8)液体入口;循环泵出口(11)与第一超重力反应器(8)液体入口之间设有一条旁路,旁路为循环泵出口连接调节罐(15)液体入口;调节罐(15)液体出口连接副产物出口(16);中和剂入口(14)连接调节罐(15)液体入口;水蒸气入口(7)连接第一超重力反应器(8)气体入口;第一超重力反应器气体(8)出口连接搅拌釜(9)气体入口;搅拌釜气体(9)出口连接第二超重力反应器(10)气体入口;第二超重力反应器(10)气体出口连接冷凝器(12)入口;冷凝器(12)出口连接产品出口(13);冷凝器(12)出口与产品出口(13)之间设有一条旁路,旁路为冷凝器(12)出口连接第二超重力反应器(10)液体入口。

[0068] 与上述工艺系统相配套的工艺方法具体为:反应料液在第一超重力反应器中被破碎成微小的液滴、乳滴,在反应器内快速混合,在第二超重力反应器内,气化的粗产物和回流冷凝液充分接触,快速换热和传质,使轻组分和重组分高效分离,更具体地,主要包括以下步骤:

[0069] a. 将原料1,1,2-三氯乙烷和碱液按照一定比例连续加入第一超重力反应器内,充分混合,快速反应;同时水蒸气连续通入第一超重力反应器中,与反应料液换热。

[0070] b. 第一超重力反应器内的料液中产物偏氯乙烯和部分未反应完全的三氯乙烷受热气化后被水蒸气从第一超重力反应器的顶部带出,随后从搅拌釜的底部通入搅拌釜中;第一超重力反应器内剩余料液从反应器底部流出,随后从搅拌釜的顶部流入搅拌釜中。

[0071] c. 上述从第一超重力反应器内排出的气体和液体在搅拌釜内逆流接触,充分传质换热,气体中夹带的三氯乙烷大部分被洗涤到液相中,液体中溶解的偏氯乙烯被大部分汽提到气相中,接触后的气体从搅拌釜顶部排出,液体从搅拌釜底部排出。

[0072] d. 上述从搅拌釜底部排出的液体(主要为副产物氯化盐和尚未完全反应的三氯乙烷和碱的混合溶液)按一定比例分为两股,一股作为循环液,经循环泵循环回第一超重力反应器中,另一股作为副产物氯化盐的溶液经过盐酸中和后采出。

[0073] e. 上述从搅拌釜顶部排出的气体(主要为水蒸气和气化的偏氯乙烯以及少量夹带的三氯乙烷)通入第二超重力反应器中,在第二超重力反应器内与回流冷凝液充分接触混合,重组分在第二超重力反应器回流液体的冷却下液化,从第二超重力反应器底部排出,通入上述的搅拌釜中,作为循环液;轻组分以气化状态从第二超重力反应器顶部排出。

[0074] f. 上述的从第二超重力反应器顶部排出的轻组分气体经过冷凝器后变成产品偏氯乙烯的液体,随后该液体以一定比例分为两股,一股作为循环液通入第二超重力反应器中,作为上述的回流冷凝液,一股作为偏氯乙烯产品采出。

[0075] 具体地,第一超重力反应器内的超重力场水平为30~1500g,更优选为50~300g。第一超重力反应器内反应温度为50~100℃。所述碱液包括但不限于氢氧化钙溶液、氢氧化钠溶液、氨水或其混合液;1,1,2-三氯乙烷与碱液进料摩尔比为1.1~2:1,更优选为1.1~1.7:1。连续通入第一超重力反应器内的水蒸气用量为110~160Kg/(t VDC)。反应过程中,控制系统的真空度为60~100Kpa,更优选为70~90Kpa。从搅拌釜底部排出的液体分成的循环液和采出液的流量比为2~10:1,更优选为4~8:1。从第二超重力反应器顶部排出的轻组分气体经过冷凝器后变成产品偏氯乙烯的液体分成的循环液和产品采出液的流量比为3~4:1。

[0076] 可以理解,本发明由于采用了超重力设备结合水蒸气汽提的方式,具有如下详细效果:

[0077] (1) 本发明中的第一超重力反应器,一方面能够将油相和水相两股反应液快速混合并破碎成微小的液滴、乳滴,进而充分接触,且在采用碱液为氢氧化钙悬浊液时,可以有效防止管道堵塞;另一方面通过超重力填料的不断剪切,破碎,破坏包覆氢氧化钙颗粒的油珠,使得作为反应物原料的氢氧化钙充分剥离出来,并不断与水接触后快速溶解,促进反应发生;本发明中的第二超重力反应器可以有效促进气液的接触和分离,进而得到纯度较高的偏氯乙烯产品。第一和第二超重力反应器高效耦合,能够在连续反应制备偏氯乙烯的工艺中能达到很好的效果。

[0078] (2) 反应效率提升,反应时间缩短。本发明中的系统集成反应分离提纯为一体,在第一超重力反应器中可以实现1,1,2-三氯乙烷溶液和氢氧化钙溶液的快速均匀混合和反应,后续进入搅拌釜进一步分离提纯后,在二级超重力反应器中发生气液两相快速接触和分离,得到高纯度的偏氯乙烯产品。因而,采用本发明所属的系统和方法后,反应速率可大大

提升,保守认为反应时间较传统搅拌釜缩短了三倍以上,有利于后期产能提升。

[0079] (3) 抑制副反应发生,降低副产物含量。本发明中的第一和第二超重力反应器,可以实现反应和分离速率的显著提升,反应时间显著缩短。由于上述的几个副反应反应速率均较慢,因而反应时间缩短,可以有效抑制副产物的生成,同时碱浓度分布相对均匀,可有效避免传统搅拌釜中因碱浓度局部过高导致产物偏氯乙烯过度反应生成氯乙炔的情况。同时,水蒸气通入到第一超重力反应器内快速带走反应生成的偏氯乙烯,使反应向有利于偏氯乙烯生成的方向进行,从而可很大程度抑制副反应发生。并且由于产物在系统中的停留时间大大缩短,产物自聚问题得到了有效解决。

[0080] (4) 偏氯乙烯纯度提高。本发明中的系统集成反应分离提纯为一体,本发明中的第二超重力反应器,可以实现气液两相充分逆向接触分离提纯,冷凝后的液相部分回流到二级超重力反应器中达到进一步精制偏氯乙烯的目的,二级超重力反应器出口液相再循环回到一级超重力反应器反应,因此可以很好的实现提纯偏氯乙烯的效果。本发明可使偏氯乙烯产品纯度稳定在98% (质量分数) 以上。

[0081] (5) 蒸汽耗量降低。本发明中的系统集成反应分离提纯为一体,相对于传统搅拌釜反应器,水蒸气汽提过程在第一超重力反应器中进行,连续逆流可实现多级板的效果,且在填料的作用下,液体被高度破碎,气液接触面积大大增加,水蒸气分离效果可大大提升,从而可降低蒸汽耗量。经过第一超重力反应器后的水蒸气夹带气化后的偏氯乙烯和少量三氯乙烷进入第二超重力反应器后,与回流的冷凝液逆流接触,且在填料的作用下,液体被高度破碎,气液接触面积大大增加,液体中的轻组分被气化,气体中的重组分被冷凝,随后气体和液体快速分离,得到高纯度偏氯乙烯产品。在两级超重力反应器中,蒸汽的热能和动能得到充分利用。

[0082] (6) 降低设备尺寸,降低能耗,减少投资。本发明中的系统集成反应分离提纯为一体,较传统单个搅拌釜或多级串连搅拌釜反应器,可使装置的总体积减小三倍以上。同时由于本发明高效的分离效果,使单位产品的综合能耗较传统搅拌釜反应器降低两倍左右。

[0083] (7) 降低氯化盐废水TOC (mg/L) 值。本发明中的系统集成反应分离提纯为一体,本发明中的第一超重力反应器,可以实现两液相间的充分混合反应,使三氯乙烷反应完全;本发明中的二级超重力反应器,可以实现偏氯乙烯的提纯精制与1,1,2-三氯乙烷进一步回流反应。这都使1,1,2-三氯乙烷转化率显著提升,同时使得副产物含量显著减少,从而可以使氯化盐废水TOC值降低到100mg/L以下,降低物耗和后续含盐废水处理的成本。

[0084] 下面以具体场景案例对本发明进行举例。

[0085] 场景案例1

[0086] 本发明用连续反应制备偏氯乙烯的系统,其中1,1,2-三氯乙烷和氢氧化钙溶液进料摩尔比(α)为1.4:1,反应温度(T)为80℃,第一超重力反应器的超重力水平(G_1)为200g,第二超重力反应器的超重力水平(G_2)为200g,反应真空度(P)为90Kpa。搅拌釜底流出液分成的循环液和采出液流量比(β)为5:1,冷凝器出口液体分成的回流冷凝液与采出产品液流量比(γ)为4:1,试验总时间(t)为150min,测得转化率为99.95%,VDC选择性为99.1%,VDC纯度为98.5%,水蒸气用量(Q)为130Kg/(t VDC),CaCl₂废水中TOC值为98mg/L。

[0087] 实施例2~16:工艺流程及步骤同实施例1,各实施例的工艺条件和操作条件以及相应的实验结果详见表1,表头所列字母含义与实施例1中相同。

[0088] 表1实施例2~16的工艺条件及实验结果

实 施 例	α	T/°C	G ₁ /g	G ₂ /g	t/min	β	γ	转化 率/%	选择 性/%	纯度 /%	Q/Kg/(t VDC)	TOC /mg/L
[0089] 2	1.7:1	80	200	200	150	4:1	4:1	99.98	99.2	98.9	130	95
3	1.4:1	60	200	200	150	4:1	4:1	99.02	98.2	98.9	135	95
4	1.4:1	80	300	200	150	4:1	4:1	99.99	99.8	99.2	150	65
5	1.4:1	80	200	200	150	4:1	4:1	99.90	98.9	98.7	160	93
6	1.4:1	80	200	200	90	4:1	4:1	99.88	99.0	98.2	129	98
7	1.4:1	80	200	200	150	7:1	4:1	99.99	99.5	99.4	160	85
8	1.4:1	80	200	200	150	1:1	4:1	95.93	92.3	89.2	97	198
9	2.2:1	80	200	200	150	4:1	4:1	99.99	92.2	98.8	230	70
[0090] 10	1.4:1	100	200	200	150	4:1	4:1	99.99	85.2	97.2	190	85
11	1.4:1	80	20	200	150	4:1	4:1	86.52	84.2	95.7	500	650
12	1.4:1	80	200	20	150	4:1	4:1	99.82	90.2	90.4	300	170
13	1.4:1	80	200	200	30	4:1	4:1	89.2	90.3	95.2	130	240
14	1.4:1	80	200	200	150	4:1	4:1	97.51	97.2	97.5	300	102
15	1.4:1	80	200	200	150	4:1	6:1	99.98	99.2	99.8	320	85
16	1.4:1	80	200	200	150	4:1	1:1	99.98	98.2	94.9	115	150

[0091] 在所有实施例中,实施例1~7在本发明主张的工艺参数范围内,由实施例的结果可以得出,本发明不仅能够提升反应效率,缩短反应时间,减小装置尺寸,同时可以抑制副反应发生,降低副产物含量,提高偏氯乙烯纯度,减少蒸汽耗量,降低CaCl₂废水TOC值。

[0092] 在所有实施例中,实施例8~16部分工艺操作参数在本发明主张的工艺参数范围外,由实施例的结果可以得出,偏离本发明所主张的工艺操作参数范围,将导致反应的转化率、选择性和产品纯度下降,废水中有机物含量上升;或在达到同等技术水平的情况下增大了蒸汽耗量。

[0093] 进一步的,本发明还提供一种偏氯乙烯的连续化制备方法,所述连续化制备方法包括:利用如上所述的连续化制备系统制备偏氯乙烯。

[0094] 本发明提供一种偏氯乙烯的连续化制备方法,本发明通过两级超重力反应器耦合,采用水蒸气汽提的方式将产物偏氯乙烯与水蒸气以共沸物形式从反应体系蒸出,以该方式得到的产物纯度较高,水蒸气一方面通过外部的水蒸气源补充,另一方面可以经过反

应循环再利用,形成水蒸气循环,进而可以保证水蒸气的用量,不需要大量水蒸气;进一步的,采用共沸物结合多级超重力反应器,针对本发明的反应体系中的共沸物特性,大大提高了共沸物的气相传质和液相传质效率,进而使得反应整体转化率更高,同时基于汽提和超重力配合,使得三氯乙烷与碱液快速混合传质,将产物偏氯乙烯以共沸物的形式从反应体系中快速蒸出(基于水蒸气的快速扩散),使反应一直向生成偏氯乙烯的方向进行,转化率得到显著提升,试验装置证明,本发明可使偏氯乙烯产品纯度稳定在98%(质量分数)以上,使氯化盐废水TOC值降低到100mg/L以下,降低物耗和后续含盐废水处理的成本。

[0095] 本说明书中的各个实施方式均采用递进的方式描述,各个实施方式之间相同相似的部分互相参见即可,每个实施方式重点说明的都是与其他实施方式的不同之处。尤其,对于系统实施方式而言,由于其基本相似于方法实施方式,所以描述的比较简单,相关之处参见方法实施方式的部分说明即可。

[0096] 在本说明书的描述中,参考术语“一个实施方式”、“一些实施方式”、“示例”、“具体示例”、或“一些示例”等的描述意指结合该实施方式或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本说明书实施方式的至少一个实施方式或示例中。在本说明书中,对上述术语的示意性表述不必针对的是相同的实施方式或示例。

[0097] 此外,在不相互矛盾的情况下,本领域的技术人员可以将本说明书中描述的不同实施方式或示例以及不同实施方式或示例的特征进行结合和组合。以上所述仅为本说明书实施方式的实施方式而已,并不用于限制本说明书实施方式。对于本领域技术人员来说,本说明书实施方式可以有各种更改和变化。凡在本说明书实施方式的精神和原理之内所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本说明书实施方式的权利要求范围之内。

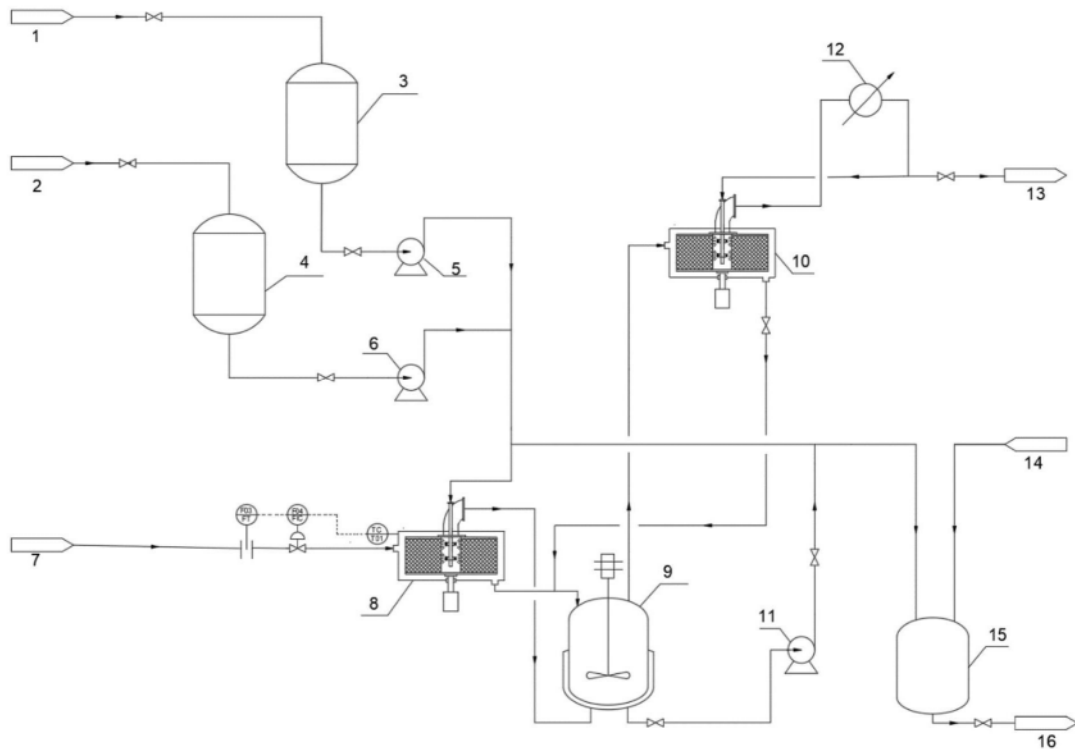


图1