



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115259114 B

(45) 授权公告日 2023. 09. 22

(21) 申请号 202211109040.0

(22) 申请日 2022.09.13

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115259114 A

(43) 申请公布日 2022.11.01

(73) 专利权人 湖南恒光科技股份有限公司
地址 418000 湖南省怀化市洪江区岩门01号

(72) 发明人 易重庆 曹立祥 杨长丕 唐敏
彭发权 尹思恒 潘政东

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所(普通合伙) 43114
专利代理师 颜勇

(51) Int. Cl.
C01B 25/10 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 109096328 A, 2018.12.28

CN 113694852 A, 2021.11.26

CN 113104825 A, 2021.07.13

JP 2012126621 A, 2012.07.05

审查员 孙源华

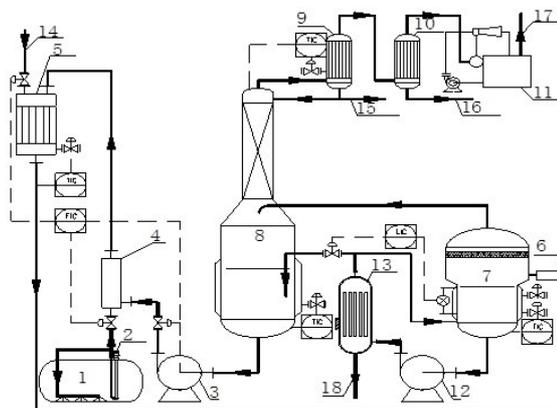
权利要求书3页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

一种三氯化磷连续生产工艺

(57) 摘要

本发明公开一种先用三氯化磷溶液在管道混合器中稀释液体黄磷并溶解其中杂质,再在微通道反应器中与氯气反应、反应液通过闪蒸罐闪蒸与脱磷塔分离、最后过滤分离反应液中杂质的三氯化磷连续生产工艺,解决液体黄磷中杂质及黄磷分离、塔/釜式反应器中黄磷堵塞与气相三氯化磷蒸汽夹带游离黄磷的难题。所述的一种三氯化磷连续生产工艺由黄磷水封槽、黄磷液下泵、三氯化磷稀释泵、管道混合器、微通道反应器、减压阀、闪蒸罐、填料精馏脱磷塔、塔顶冷凝器、尾气冷凝器、尾气系统、过滤泵、过滤器、液氯加料管、三氯化磷产品管、低游离磷三氯化磷产品管、尾气排空管、过滤器排渣管构成,工艺流程走向见说明书附图1。



1. 一种三氯化磷连续生产工艺,其特征是:

(1) 所述的一种三氯化磷连续生产工艺所使用的设备是由黄磷水封槽、黄磷液下泵、三氯化磷稀释泵、管道混合器、微通道反应器、减压阀、闪蒸罐、填料精馏脱磷塔、塔顶冷凝器、尾气冷凝器、尾气系统、过滤泵、过滤器、液氯加料管、三氯化磷产品管、低游离磷三氯化磷产品管、尾气排空管、过滤器排渣管构成;

(2) 黄磷水封槽中的55~60℃的液体黄磷含有质量百分数0.2~0.5%的磷泥,磷泥中无机杂质质量含量0.15~0.3%,有机杂质质量含量0.05~0.2%、游离黄磷质量含量0.005%,其中磷泥易沉底,通过黄磷液下泵出口进行部分液体黄磷槽内外循环,以不断搅动黄磷水封槽底部,避免磷泥沉底和防止黄磷液下泵瞬时吸入过量磷泥伴随所输送的液体黄磷堵塞管道混合器和微通道反应器;

(3) 黄磷液下泵出口的另一部分液体黄磷经过计量与填料精馏脱磷塔釜三氯化磷溶液稀释泵送来的经过除杂的70~72℃的含三氯化磷质量99.2~99.7%的三氯化磷溶液在管道混合器中按1:40~65的质量比混合后,再与来自液氯储槽0.2MPa、-3.5℃的含液氯质量百分数99.2~99.8%的液氯通过液氯加料管按照液体黄磷与液氯质量比1:3.4~3.45分别进入微通道反应器,在微通道反应器进口65~70℃下,液氯瞬间气化与液体黄磷反应,在微通道反应器出口形成含三氯化磷质量99.0~99.5%的三氯化磷溶液;

液体黄磷、三氯化磷溶液、液氯的输送压力均为0.4~0.6MPa,以达到液体黄磷在三氯化磷溶液中稀释并溶解其中杂质、与液氯反应生成三氯化磷并抑制氯气与三氯化磷反应生成五氯化磷、三氯化磷溶液不被气化的目的效果;

参与反应的液体黄磷含有质量百分数0.2~0.5%磷泥杂质,正是有大量经过除杂的三氯化磷溶液稀释含有磷泥的液体黄磷,才使得液体黄磷中的磷泥不会堵塞微通道反应器而使反应顺利进行;

(4) 液体黄磷与氯气反应是一个快速强放热反应,在微通道反应器中设置有纯水换热通道,在换热通道中逆流加入纯水吸收反应强放热副产130~150℃饱和蒸汽,调节纯水量,控制微通道反应器从进口温度65~70℃迅速升温到出口温度140~157℃,以保证液体黄磷与氯气的反应温度140~157℃,但又不会使得三氯化磷溶液在微通道反应器中气化;

(5) 微通道反应器出口三氯化磷溶液压力0.4~0.6MPa,经减压阀减压后进入闪蒸罐部分闪蒸产生三氯化磷蒸汽,闪蒸罐压力 ≤ 16 kPa,闪蒸罐夹套通过循环冷却水控制闪蒸罐液相温度70~74℃,控制闪蒸气相温度74~78℃,这样闪蒸后未气化的三氯化磷溶液不会再次气化带走游离黄磷,同时又保证后续脱磷、过滤和反应所需温度,闪蒸出来的三氯化磷蒸汽经除雾器捕集雾沫降低其中游离黄磷后,通过闪蒸罐顶气相管进入填料精馏脱磷塔中部上升,与回流的三氯化磷溶液接触,进一步脱除三氯化磷蒸汽中的游离黄磷;

(6) 闪蒸罐下部含有微量黄磷和杂质的三氯化磷溶液通过过滤泵输送至过滤器过滤,过滤杂质效率80%,过滤器选用316L材质的金属膜叶滤机,过滤温度70~74℃,过滤压力0.6MPa,过滤管孔径为5 μ m,过滤后,一部分通过闪蒸罐液位控制进入填料精馏脱磷塔釜,另一部分回流至闪蒸罐,形成一个三氯化磷溶液小循环,用于给过滤器提供稳定的过滤流量和压力,用于稀释的三氯化磷溶液在系统中形成一个大循环,反应新生成的三氯化磷溶液从填料精馏脱磷塔顶部采出;

(7) 进入填料脱磷塔中部上升的三氯化磷蒸汽,与回流的三氯化磷溶液接触,进一步脱

除三氯化磷蒸汽中的游离黄磷后,经塔顶冷凝器冷凝到30~35℃,黄磷凝固点44℃,用30~35℃回流液冷却凝固游离黄磷,采出一部分三氯化磷溶液送入产品储罐,三氯化磷溶液产品中三氯化磷质量百分数99.5~99.8%、游离黄磷质量百分数0.008~0.0005%,其余三氯化磷溶液按1.8~2.1的回流比回流,将填料精馏脱磷塔中部上升的三氯化磷蒸汽中夹带的游离黄磷及杂质捕集进入填料精馏脱磷塔釜罐,再通过三氯化磷稀释泵送管道混合器,用于稀释来自黄磷水封槽的液体黄磷,填料精馏脱磷塔脱除游离黄磷杂质效率80%;

(8)独立设置生产尾气系统,确保塔顶冷凝器与尾气冷凝器稳定运行,也不会因五氯化磷而堵塞,换热效率高;尾气冷凝器通过-7~-5℃的冷冻盐水进行尾气回收,冷凝的三氯化磷溶液作为低游离磷产品供应给高端用户;年产5万吨三氯化磷装置,未冷凝尾气仅2Nm³/h,含三氯化磷99%,氯化氢0.99%,氯气0.00017%,经水洗副产亚磷酸,碱洗吸收氯化氢、氯气后达标排放。

2.根据权利要求1所述的一种三氯化磷连续生产工艺,其特征是:

反应投料前三氯化磷溶液的大小循环运行:由外购或中转罐来的三氯化磷溶液加入填料精馏脱磷塔釜至釜中100%液位高度后,再通过三氯化磷稀释泵输入管道混合器、微通道反应器,进入闪蒸罐,一部分三氯化磷溶液通过闪蒸罐蒸发,形成稳定的三氯化磷蒸汽,进入填料精馏脱磷塔中部塔罐缩径段,上升至塔顶冷凝器冷凝为三氯化磷溶液,全回流操作,实现三氯化磷溶液的大循环;当闪蒸罐中三氯化磷溶液达到闪蒸罐50%的液位高度后,通过过滤泵输送至过滤器过滤后回流至闪蒸罐,实现三氯化磷溶液的小循环;

随着闪蒸罐中三氯化磷溶液液位上升至罐体高度的60%,通过闪蒸罐液位控制送至填料精馏脱磷塔釜,待系统的各项指标都趋于稳定后,系统管道混合器和微通道反应器具具备投料条件;

三氯化磷溶液大循环的目的是作为反应物系的稀释溶解剂,稀释反应原料液体黄磷并溶解其中的磷泥杂质,以避免这些磷泥杂质堵塞管道与设备装置,并且便于这些磷泥杂质在过滤器中分离出来,且缓解反应剧烈程度并作为热载体提供填料精馏脱磷塔所需上升蒸汽的热量;

三氯化磷溶液小循环的目的是稳定填料精馏脱磷塔釜与闪蒸罐中三氯化磷溶液液位,使得分离反应物系中杂质的填料精馏脱磷塔与过滤器都稳定操作,并且通过部分三氯化磷溶液的循环过滤,降低闪蒸罐三氯化磷溶液中的杂质含量,减少填料精馏脱磷塔分离负荷,提高三氯化磷溶液产品质量。

3.根据权利要求1所述的一种三氯化磷连续生产工艺,其特征是:

开车前,三氯化磷稀释泵的运行作为黄磷液下泵运行的前置条件,黄磷液下泵运行为液氯加料泵运行的前置条件;开车后,三氯化磷稀释泵运行为黄磷液下泵和液氯泵运行的前置条件,黄磷液下泵和液氯泵互为运行的前置条件,即无论哪台泵跳闸,黄磷液下泵和液氯泵同时停泵,系统停车。

4.根据权利要求1所述的一种三氯化磷连续生产工艺,其特征是:

刚开始反应投料时,根据产量确定反应原料液体黄磷投入量,调节三氯化磷稀释泵出口调节阀,使其与黄磷按比例在管道混合器中混合,管道混合器管径150mm,混合液流速0.8m/s;

微通道反应器中反应换热单元由一个反应单片和一个换热单片组成,尺寸700mm×

700mm,反应单片的物料流通凹槽尺寸6~8mm,以保持反应器中反应液流速1.8~2m/s、停留时间31~35秒;微通道反应器由420个反应换热单元组成20组,通过反应单片和换热单片一层贴一层组成一组,每组反应单片10个,换热单片11个,20组采用并联方式,根据生产负荷增加或减少反应组件;

在微通道反应器中设置延迟液氯进料,液体黄磷加料5秒后,让微通道反应器充满黄磷,液氯才进入;调节液氯加料调节阀,使其与黄磷按比例在微通道反应器中混合反应;此时微通道反应器换热通道通过纯水换热,控制反应液出口温度140~157℃,有足够的闪蒸蒸汽时,停止对闪蒸罐中三氯化磷溶液加热,并换为冷却水降温,依靠反应热使三氯化磷溶液按比例闪蒸;

闪蒸罐夹套有两个换热介质,开停车时夹套通蒸汽,蒸发闪蒸罐液相三氯化磷为蒸汽;正常开车中,由于闪蒸后的三氯化磷液体温度74~78℃,在夹套中通入循环冷却水将其降为70~74℃,抑制液相三氯化磷蒸发。

5. 根据权利要求1所述的一种三氯化磷连续生产工艺,其特征是:停车倒空时先停止液氯进料,再停止液体黄磷进料,再停止闪蒸罐夹套冷却水换热并换为蒸汽加热液相蒸发,确保三氯化磷溶液在填料精馏脱磷塔顶采出完毕,再停止闪蒸罐中蒸汽加热,再停止三氯化磷稀释泵和过滤泵,三氯化磷溶液存放于闪蒸罐和填料精馏脱磷塔釜,等待下次开车;如长期停车或检修,应将物料存放于中间储罐,该部分三氯化磷溶液含有微量未反应的黄磷,贮罐底部设加热盘管。

一种三氯化磷连续生产工艺

技术领域

[0001] 本发明属于无机化工领域,涉及一种三氯化磷连续生产工艺。

背景技术

[0002] 三氯化磷生产需要用到液体黄磷,受原料、电极和电炉热工条件等因素影响,液体黄磷中含有砷、有机物、硅、铅、硫、铁等杂质,其中砷和有机物是主要杂质,无机杂质质量含量0.15~0.3%,有机杂质质量含量0.05~0.2%,主要是烃类、酚类以及多原子多环芳烃类,它们与黄磷亲和力较强,与无机杂质一起形成磷泥较难脱除。这些磷泥杂质部分沉积在黄磷储槽底部,还有部分磷泥杂质与液态黄磷混在一起,很难通过直接沉降和过滤方法分离,易在系统中富集,不但影响三氯化磷产品质量,而且必须停车清理。如釜式反应器新装置工艺运行8000小时、老旧装置工艺运行5000甚至3000小时就需停车清釜,原来年产1万吨生产装置实际只能生产7000吨三氯化磷(磷泥在反应釜中慢慢积累相当于反应釜容积变小,产量自然就降低,而此时插入反应釜底部的黄磷加料管就很容易堵塞,需停车疏通,当磷泥增加到一定程度,频繁疏通严重影响生产时,需停车清釜,一般需要7~10天。黄磷液体中磷泥也极易堵塞流量计、调节阀、也需停车清理。同样随着反应釜中磷泥增加,氯气通入管也易堵塞,大致有两种情况:一种是磷泥堵塞,一种是五氯化磷堵塞。伴随着黄磷储罐中沉积杂质越来越多,黄磷水封槽的液体黄磷通过液下泵加料时,液体黄磷夹带着底部磷泥杂质易堵塞流量计、调节阀和输送管道,需磷停车处理,生产装置无法长期连续稳定运行。

[0003] 水与液体黄磷比重相差大,采用搅拌混合效果较差,很难将液体黄磷中杂质溶解出,导致过滤效果差。另外水与液体黄磷接触时间过长,易产生副产品亚磷酸需另外处理。专利CN201520509905.1黄磷过滤预处理装置及黄磷净化系统,利用70~78℃热水与液体黄磷混合进入过滤器过滤,但因黄磷和磷泥很难分离,直接进行液体黄磷过滤精制或加大量热水稀释过滤效果都欠佳,输送加入的大量热水动力消耗大,仍需与液体黄磷分离,工艺流程复杂。

[0004] 专利CN201810926763.7黄磷深度净化方法及系统,采用290~320℃蒸汽抽真空、惰性气体保护、绝氧蒸发除杂,系统完全密闭,工艺条件苛刻,能源消耗极大,不符合低碳要求。

[0005] 专利CN201410024695.7一种连续生产三氯化磷的成套工艺及装备技术,采用塔式连续化生产工艺,液体黄磷中的杂质易附集在塔内件上,造成传质塔内传质和反应效率下降,塔操作清理困难。

[0006] 现有塔式和釜式反应器里面沸腾的三氯化磷蒸汽易夹带未反应的液体黄磷及其杂质增加脱磷塔脱磷负荷,影响产品质量。

[0007] 现有塔式和釜式反应器仅依靠反应产生的三氯化磷蒸汽进行搅拌混合,极易造成反应不完全,未反应的氯气与气相的三氯化磷反应生成五氯化磷,易堵塞脱磷塔、冷凝器和尾气塔,既影响生产又存在环保风险。

[0008] 现有釜式反应器生产能力有限且连续运行不稳定,如开停车的空气、置换用氮气

都会串入尾气系统,加之反应釜未反应的氯气与三氯化磷蒸汽生成五氯化磷易堵塞塔顶冷凝器和尾气冷凝器列管,一套年产5万吨的三氯化磷生产工艺装置,最高有1800吨三氯化磷进入尾气系统水解成亚磷酸。而加装尾气冷凝器回收的三氯化磷冷凝残液仍需收集后返回反应釜,工艺操作复杂繁琐,处理时易引起精馏塔负荷波动,造成塔顶三氯化磷产品不合格。

[0009] 为解决上述问题,本发明提出一种先用三氯化磷溶液在管道混合器中稀释液体黄磷并溶解其中杂质,再在微通道反应器中与氯气反应、反应液通过闪蒸罐闪蒸与脱磷塔分离、最后过滤分离反应液中杂质的三氯化磷连续生产工艺,解决了液体黄磷中杂质及黄磷分离、塔/釜式反应器中黄磷堵塞与气相三氯化磷蒸汽夹带游离黄磷的难题。

发明内容

[0010] 本发明旨在提供一种三氯化磷连续生产工艺。

[0011] 本发明一种三氯化磷连续生产工艺见说明书附图1,根据说明书附图1,本发明的技术方案如下:

[0012] 1. 黄磷水封槽中的55~60℃的液体黄磷含有质量百分数0.2~0.5%的磷泥,磷泥中无机杂质质量含量0.15~0.3%,有机杂质质量含量0.05~0.2%、游离黄磷质量含量0.005%,些磷泥易沉底,通过黄磷液下泵出口进行液体黄磷槽内外循环,以不断搅动黄磷水封槽底部,避免磷泥沉底,克服现有技术中并且防止黄磷液下泵瞬时吸入过量磷泥伴随所输送的液体黄磷堵塞管道混合器和微通道反应器;

[0013] 2. 黄磷液下泵出口的另一部分液体黄磷经过计量与填料精馏脱磷塔釜三氯化磷溶液稀释泵送来的经过除杂的70~72℃的含三氯化磷质量99.2~99.7%的三氯化磷溶液在管道混合器中按1:40~65的质量比混合后,再与来自液氯储槽0.2MPa、-3.5℃的含液氯质量百分数99.2~99.8%的液氯通过液氯加料管按照液体黄磷与液氯质量比1:3.4~3.45分别进入微通道反应器,在微通道反应器进口65~70℃下,液氯瞬间气化与液体黄磷反应,在微通道反应器出口形成含三氯化磷质量99.0~99.5%的三氯化磷溶液。液体黄磷、三氯化磷溶液、液氯的输送压力均为0.4~0.6MPa,以达到液体黄磷在三氯化磷溶液中稀释并溶解其中杂质、与液氯反应生成三氯化磷并抑制氯气与三氯化磷反应生成五氯化磷、三氯化磷溶液不被气化的目的效果;

[0014] 参与反应的液体黄磷含有质量百分数0.2~0.5%磷泥杂质,正是有大量经过除杂的三氯化磷溶液稀释含有磷泥的液体黄磷,才使得液体黄磷中的磷泥不会堵塞微通道反应器而使反应顺利进行;

[0015] 3. 液体黄磷与氯气反应是一个快速强放热反应,在微通道反应器中设置有纯水换热通道,在换热通道中逆流加入纯水吸收反应强放热副产130~150℃饱和蒸汽,调节纯水量,控制微通道反应器从进口温度65~70℃迅速升温到出口温度140~157℃,以保证液体黄磷与氯气的反应温度140~157℃,但又不会使得三氯化磷溶液在微通道反应器中气化;

[0016] 4. 微通道反应器出口三氯化磷溶液压力0.4~0.6MPa,经减压阀减压后进入闪蒸罐部分闪蒸产生三氯化磷蒸汽,闪蒸罐压力 ≤ 16 kPa,闪蒸罐夹套通过循环冷却水控制闪蒸罐液相温度70~74℃,控制闪蒸气相温度74~78℃,这样闪蒸后未气化的三氯化磷溶液不会再次气化带走游离黄磷,同时又保证后续脱磷、过滤和反应所需温度。闪蒸出来的三氯化磷

蒸汽经除雾器捕集雾沫降低其中游离黄磷后,通过闪蒸罐顶气相管进入填料精馏脱磷塔中部塔罐缩径段上升,与回流的三氯化磷溶液接触,进一步脱除三氯化磷蒸汽中的游离黄磷;

[0017] 5. 闪蒸罐下部含有微量未反应的液体黄磷和杂质的三氯化磷溶液通过过滤器去过滤器过滤(过滤杂质效率80%,过滤机选用316L材质的金属膜叶滤机,过滤温度70~74℃,过滤压力0.6MPa,过滤管孔径为5μm)后,一部分通过闪蒸罐液位控制进入填料精馏脱磷塔釜,另一部分回流至闪蒸罐,形成一个三氯化磷溶液小循环,用于给过滤器提供稳定的过滤流量和压力。用于稀释的三氯化磷溶液在系统中形成一个大循环,反应生成的三氯化磷溶液从填料精馏脱磷塔顶部采出;

[0018] 6. 进入填料脱磷塔中部上升的三氯化磷蒸汽,与回流的三氯化磷溶液接触,进一步脱除三氯化磷蒸汽中的游离黄磷后,经塔塔顶冷凝器冷凝到30~35℃(黄磷凝固点44℃,用30~35℃回流液冷却凝固游离黄磷),采出一部分三氯化磷溶液送入产品储罐(三氯化磷溶液产品中三氯化磷质量百分数98~99%、游离黄磷质量百分数0.008~0.0005%),其余三氯化磷溶液按1.5~2的回流比回流,将填料精馏脱磷塔中部上升的三氯化磷蒸汽中夹带的游离黄磷及杂质捕集进入填料精馏脱磷塔釜罐,再通过三氯化磷稀释泵送管道混合器,用于稀释来自黄磷水封槽的液体黄磷。填料精馏脱磷塔脱除游离黄磷等杂质效率80%;

[0019] 7. 填料精馏脱磷塔顶冷凝器顶部未冷凝的三氯化磷气体进入尾气冷凝器,通过-7~-5℃的冷冻盐水进行尾气中三氯化磷的回收,冷凝的三氯化磷溶液作为低游离磷产品供应给高端用户,未冷凝尾气进入尾气系统进行常规水洗碱洗处理,水洗副产亚磷酸,碱洗吸收氯化氢、氯气后达标排放。

[0020] 本发明的技术优势与效果如下:

[0021] 1. 在黄磷水封槽采用黄磷液下泵回流使黄磷水封槽内液体黄磷均化,避免黄磷液下泵瞬间吸入大量磷泥堵塞问题,避免现有装置黄磷水封槽的磷泥富集、长期运行需要定期清理的问题,黄磷液下泵送出的液体黄磷及杂质含量相对稳定,便于反应计量控制;

[0022] 2. 液体黄磷和氯气反应是强放热快速反应,反应温度难以控制,会快速生成三氯化磷(凝固点-112℃,沸点75.5℃),三氯化磷蒸汽再和氯气进一步反应生成气态五氯化磷,低于160℃温度下易凝固成固态五氯化磷而造成堵塞后续设备。而液体黄磷和氯气在三氯化磷溶液中通过纯水间接换热副产蒸汽和作为稀释溶解剂的大量的三氯化磷溶液自身温度提高,控制反应温度140~157℃、压力0.4~0.6MPa下保证生成三氯化磷不会被气化与氯气进一步反应生成气态五氯化磷。微通道反应器出口出口140~157℃、0.4~0.6MPa的三氯化磷溶液经减压阀在闪蒸温度74~78℃、5~16kPa减压闪蒸产生部分三氯化磷气体,为后续填料精馏脱磷塔脱磷提供了上升的三氯化磷蒸汽。闪蒸罐夹套通过循环冷却水控制闪蒸罐液相温度70~74℃,这样闪蒸罐中未气化的三氯化磷溶液不会再次气化带走游离黄磷,同时又保证后续脱磷、过滤和反应所需温度。大量的三氯化磷溶液循环具有稀释溶解液体黄磷中杂质、升温吸收液体黄磷与氯气反应热、同时本身不被气化而阻止与氯气的继续反应生成五氯化磷的三重作用;

[0023] 控制反应温度140-157℃,在管道混合器中加入40~65倍液体黄磷的70~72℃的三氯化磷溶液刚好闪蒸2.8-3.2倍于三氯化磷液体产品的三氯化磷蒸汽,防止闪蒸罐中三氯化磷溶液过度蒸发而携带游离黄磷而增加后续填料精馏脱磷塔的回流负荷,又能提供填料精馏脱磷塔足够的三氯化磷上升蒸汽;

[0024] 3. 将现有热水与液体黄磷先混合过滤再进行釜式或塔式反应工艺,改为先用三氯化磷溶液在管道混合器中稀释溶解液体黄磷及其所含杂质、再在微通道反应器中反应、最后过滤精馏分离反应液中杂质的工艺,解决了液体黄磷中杂质及游离黄磷分离、塔式反应器中黄磷堵塞、釜式反应器与闪蒸罐中三氯化磷蒸汽夹带游离黄磷的难题;

[0025] 4. 将三氯化磷溶液按与液体黄磷40~65:1的质量比在管道混合器中稀释液体黄磷并溶解液体黄磷中杂质,使得液体黄磷中杂质含量迅速下降,增加了反应物系在管道混合器和微通道反应器中的流速,确保反应物系在管道混合器和微通道反应器不被堵塞。黄磷水封槽中输送来的55~60℃的液体黄磷在管道混合器中与70~72℃的三氯化磷溶液混合后,输送管道无需夹套热水保温来防止液体黄磷在低于44℃凝固;

[0026] 5. 微通道反应器兼具混合、反应、散热多功能为一体,液氯无需预先气化,直接通入反应器利用反应液热量和反应热气化,节约了单独液氯气化耗能。在微通道反应器中,被三氯化磷溶液稀释后的液体黄磷中杂质迅速进入三氯化磷液体中,这样便于液体黄磷与氯气更好反应,在液体黄磷微过量前提下,反应更加完全,反应液中游离黄磷降低到质量含量0.002%,降低了后续三氯化磷溶液与其中游离黄磷的分离难度。微通道反应器换热通道中逆流加入纯水吸收反应强放热副产130~150℃饱和蒸汽;

[0027] 6. 避免三氯化磷溶液与水副反应产生盐酸,减少后续尾气处理的环保风险,减少盐酸对设备的腐蚀。整个工艺过程只是在黄磷储槽中带进少量游离水,在黄磷储槽下部形成含黄磷质量百分数99.2~99.7%的液体黄磷,而三氯化磷液体产品中三氯化磷质量含量99.5~99.8%、游离黄磷质量含量仅0.0002~0.0005%;

[0028] 7. 现有反应釜反应沸腾的反应液将大量未反应的液体黄磷通过三氯化磷蒸汽夹带至填料精馏脱磷塔,造成填料精馏脱磷塔处理负荷大。反应釜三氯化磷溶液全部反应热需三氯化磷溶液蒸发带走,而蒸发产生的三氯化磷蒸汽又需填料精馏脱磷塔顶冷凝器冷却,反应热没有充分回收而又消耗冷能。本发明设置管道混合器与微通道反应器,通过大量三氯化磷溶液稀释溶解的反应液在微通道反应器中反应完全,进入闪蒸罐的游离黄磷很少,通过微通道反应器中的换热器中纯水副产130~150℃饱和蒸汽与闪蒸罐夹套循环冷却水70~74℃两段散热方式避免了反应釜全蒸发模式的缺陷,使得填料脱磷精馏塔操作回流比由4.5~5降低到1.8~2.1,同时在微通道反应器换热通道中逆流加入纯水吸收反应强放热副产130~150℃饱和蒸汽;

[0029] 8. 现有反应釜或反应塔工艺不可避免在气相中有未反应完的氯气,反应完的氯气与气态三氯化磷接触生成五氯化磷,堵塞气相管、冷凝器甚至尾气系统。本发明采用黄磷微过量的反应原料配比,使得在液态三氯化磷溶液中氯气与液体黄磷在微通道反应器中反应完全,没有多余的氯气与闪蒸产生的气态三氯化磷接触,不生成五氯化磷造成设备堵塞。另外在塔顶冷凝器后设置尾气冷凝器,通过-7~-5℃的冷冻盐水进行尾气回收,冷凝的三氯化磷溶液作为低游离磷产品供应给高端用户。未冷凝尾气,经水洗副产亚磷酸,碱洗吸收氯化氢、氯气后达标排放。如不设置尾气冷凝器,后续尾气系统会产生低浓度的亚磷酸和盐酸混合物,处理麻烦。这样年产5万吨三氯化磷生产工艺装置,进入尾气系统的三氯化磷仅为80~100吨(按实施例1年产5万吨三氯化磷、尾气量2Nm³/h计),三氯化磷生产质量收率99.8%,原来三氯化磷生产质量收率96%,未冷凝三氯化磷去尾气系统处理量由1800吨降至80吨,回收价值3400万/年。

[0030] 本发明先通过三氯化磷溶液稀释液体黄磷并溶解液体黄磷中的磷泥杂质,再在微通道反应器中高效反应掉黄磷,过滤器分离的是三氯化磷溶液和反应原料液体黄磷带入的磷泥杂质,过滤掉的杂质中黄磷含量很低。而现有技术用热水稀释液体黄磷并溶解液体黄磷中的磷泥杂质,再反应过滤的方法是分离水、黄磷和磷泥杂质的混合溶液,过滤掉的杂质中黄磷含量很高,收集处理过程比较危险。

附图说明

[0031] 图1是本发明的一种三氯化磷连续生产工艺流程图,附图标记如下:1-黄磷水封槽,2-黄磷液下泵,3-三氯化磷稀释泵,4-管道混合器,5-微通道反应器,6-减压阀,7-闪蒸罐,8-填料精馏脱磷塔,9-塔顶冷凝器,10-尾气冷凝器,11-尾气系统,12-过滤泵,13-过滤器,14-液氯加料管,15-三氯化磷产品管,16-低游离磷三氯化磷产品管,17-尾气排空管,18-过滤器排渣管。

具体实施方式

[0032] 下面通过实施例对本发明的技术方案及其实施方式予以说明,但本发明又不局限于以下实施例。

[0033] 实施例1

[0034] 以5万吨/年产三氯化磷工艺为例,来自黄磷水封槽经黄磷液下泵输送计量的1414kg/h的液体黄磷(含黄磷质量百分数99.5%,温度60℃)与来自三氯化磷稀释泵的81495kg/h的三氯化磷溶液(含三氯化磷质量百分数99.5%,温度71℃)在管道混合器中混合,混合溶液与来自液氯储槽液氯加料管的4860kg/h液氯(质量分数99.5%,0.2MPa,温度-3.5℃)分别进入微通道反应器,三股物料出泵压力均恒定控制在0.6MPa,其中液体黄磷与液氯的投料比根据液体黄磷原料、三氯化磷溶液产品质量和进尾气系统前氯气分析结果进行微调(处理尾气中氯气浓度为10mg/m³,超过10mg/m³就增加液体黄磷投料量,经处理后排放尾气中氯气<5mg/m³)。液氯进入微通道反应器瞬间气化,与混合溶液中黄磷反应生成三氯化磷并释放大量热量,通过微通道反应器换热通道加入纯水副产蒸汽散热,控制微通道反应器出口三氯化磷溶液(含三氯化磷质量百分数99.5%、游离黄磷0.005%)温度156℃。微通道反应器出口的二氯化磷溶液通过减压阀进入闪蒸罐(75℃,压力8KPa),其中18825kg/h的二氯化磷溶液闪蒸为三氯化磷蒸汽(含三氯化磷质量百分数99.6%,游离黄磷0.002%),通过闪蒸罐中丝网除雾器除去小颗粒液滴后,再通过闪蒸罐顶部气相管进入填料精馏脱磷塔中部,与顶部冷凝器冷凝的12550kg/h的塔顶三氯化磷回流液(质量百分数99.8%,游离黄磷0.0005%,温度33℃)在填料精馏脱磷塔中进行气液传质,将三氯化磷蒸汽夹带的游离黄磷脱除进入回流的三氯化磷溶液,吸收了游离黄磷的三氯化磷溶液进入填料精馏脱磷塔下部的塔釜罐。通过减压阀进入闪蒸罐的其余未闪蒸的68950kg/h三氯化磷溶液(含三氯化磷溶液质量百分数99.2%、游离黄磷0.006%)先经夹套冷却水降温至72℃,然后通过闪蒸罐底部出口的过滤泵送往过滤器过滤。经过滤器过滤掉磷泥杂质的68945kg/h三氯化磷溶液通过闪蒸罐液位调节阀送至填料精馏脱磷塔塔釜维持闪蒸罐液位稳定,过滤器出口另有56550kg/h三氯化磷溶液返回闪蒸罐,恒定过滤器进料总量为125500kg/h的二氯化磷溶液,当产量变化时,通过改变回流量,维持过滤器进料压力和流量稳定,以保证过滤器除杂质效

率80%，过滤器除杂质排出5kg/h。经填料精馏脱磷塔的塔顶冷凝器冷凝的12550kg/h的三氯化磷塔顶回流液与过滤掉杂质的68945kg/h三氯化磷溶液在填料精馏脱磷塔塔釜罐混合，形成由三氯化磷稀释泵送出的81495kg/h三氯化磷（质量分数99.5%，温度71℃）。塔顶采出6025kg/h的三氯化磷溶液进入普通产品储罐，尾气冷凝器冷凝的215kg/h低游离磷三氯化磷溶液进入低游离磷产品储罐，尾气冷凝器顶部尾气管尾气流量2Nm³/h，含三氯化磷99%，氯化氢0.99%，氯气0.00017%，尾气中三氯化磷80t/a，产品质量收率99.8%，通过尾气系统水洗和碱洗之后达标排放。

[0035] 实施例2

[0036] (1) 反应投料前三氯化磷溶液的大小循环运行：由外购或中转罐来的三氯化磷溶液加入填料精馏脱磷塔釜至釜中100%液位高度后，再通过三氯化磷稀释泵输入管道混合器、微通道反应器，进入闪蒸罐，一部分三氯化磷溶液通过闪蒸罐蒸发，形成稳定的三氯化磷蒸汽，进入填料精馏脱磷塔中部塔罐缩径段，上升至塔顶冷凝器冷凝为三氯化磷溶液，全回流操作，实现三氯化磷溶液的大循环。当闪蒸罐中三氯化磷溶液达到闪蒸罐50%的液位高度后，通过过滤泵输送至过滤器过滤后回流至闪蒸罐，实现三氯化磷溶液的小循环。随着闪蒸罐中三氯化磷溶液液位上升至罐体高度的60%，通过闪蒸罐液位控制送至填料精馏脱磷塔釜，待系统的各项指标都趋于稳定后，系统管道混合器和微通道反应器具备投料条件。三氯化磷溶液大循环的目的是作为反应物系的稀释溶解剂，稀释反应原料液体黄磷并溶解其中的磷泥杂质，以避免这些磷泥杂质堵塞管道与设备装置，并且便于这些磷泥杂质在过滤器中分离出来，且缓解反应剧烈程度并作为热载体提供填料精馏脱磷塔所需上升蒸汽的热量。三氯化磷溶液小循环的目的是稳定填料精馏脱磷塔釜与闪蒸罐中三氯化磷溶液液位，使得分离反应物系中杂质的填料精馏脱磷塔与过滤器都稳定操作，并且通过部分三氯化磷溶液的循环过滤，降低闪蒸罐三氯化磷溶液中的杂质含量，减少填料精馏脱磷塔分离负荷，提高三氯化磷溶液产品质量；

[0037] (2) 投料反应：根据产量确定反应原料液体黄磷投入量，调节三氯化磷稀释泵出口调节阀，使其与黄磷按比例在管道混合器中混合。管道混合器管径150mm，混合液流速0.8m/s。微通道反应器中反应换热单元由一个反应单片和一个换热单片组成，尺寸700mm×700mm，反应单片的物料流通凹槽尺寸6~8mm，以保持反应器中反应液流速1.8~2m/s、停留时间31~35秒。微通道反应器由420个反应换热单元组成20组，通过反应单片和换热单片一层贴一层组成一组，每组反应单片10个，换热单片11个，20组采用并联方式，根据生产负荷可增加或减少反应组件。在微通道反应器中设置延迟液氯进料，如液体黄磷加料后5秒，让微通道反应器充满黄磷，液氯才进入。调节液氯加料调节阀，使其与黄磷按比例在微通道反应器中混合反应。此时微通道反应器换热通道通过纯水换热，控制反应液出口温度140~157℃，有足够的闪蒸蒸汽时，停止对闪蒸罐中三氯化磷溶液加热，并换为冷却水降温，依靠反应热使三氯化磷溶液按比例闪蒸。闪蒸罐夹套有两个换热介质，开停车时夹套通蒸汽，蒸发闪蒸罐液相三氯化磷为蒸汽；正常开车中，由于闪蒸后的三氯化磷液体温度74~78℃，在夹套中通入循环冷却水将其降为70~74℃，抑制液相三氯化磷蒸发；

[0038] (3) 停车倒空：先停止液氯进料，再停止液体黄磷进料，再停止闪蒸罐夹套冷却水换热并换为蒸汽加热液相蒸发，确保三氯化磷溶液在填料精馏脱磷塔顶采出完毕。再停止闪蒸罐中蒸汽加热，再停止三氯化磷稀释泵和过滤泵，三氯化磷溶液存放于闪蒸罐和填料

精馏脱磷塔釜,等待下次开车。如长期停车或检修,应将物料存放于中间储罐,该部分三氯化磷溶液含有微量未反应的黄磷,贮罐底部设加热盘管;

[0039] (4)联锁逻辑:开车前,三氯化磷稀释泵的运行作为黄磷液下泵运行的前置条件,黄磷液下泵运行为液氯加料泵运行的前置条件;开车后,三氯化磷稀释泵运行作为黄磷液下泵和液氯泵运行的前置条件,黄磷液下泵和液氯泵互为运行的前置条件,即无论哪台泵跳闸,黄磷液下泵和液氯泵同时停泵,系统停车。

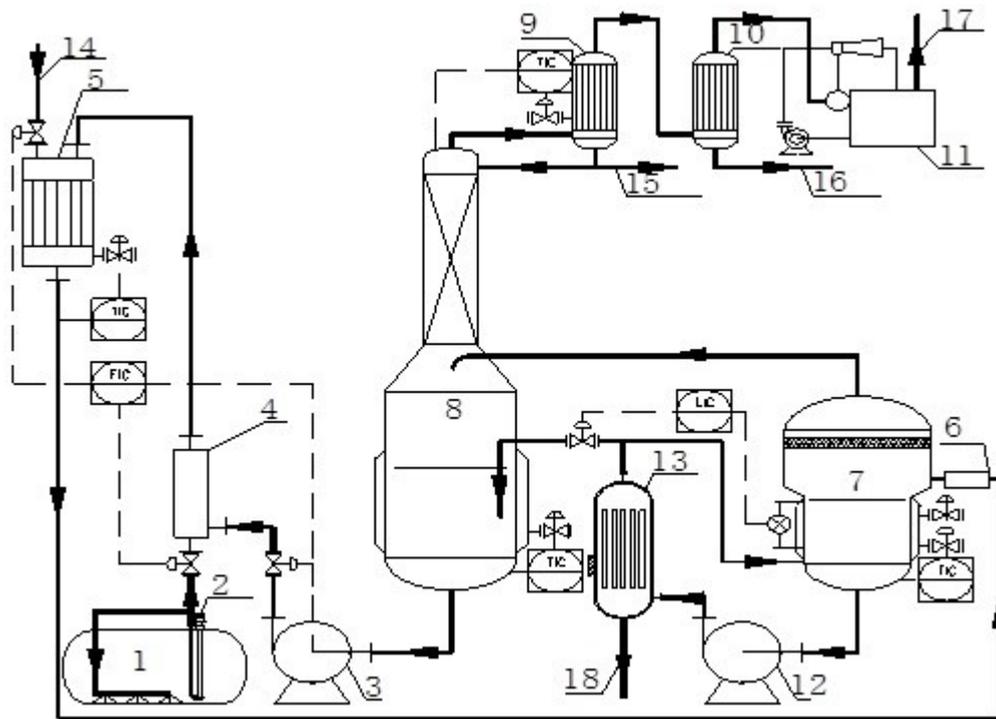


图1