

第一章 文件综述

1.1 聚氯乙烯 (PVC) 概况和地位

聚氯乙烯是关键合成树脂之一，在世界五大通用型热塑性合成树脂中，其产量及消费仅次于聚乙烯，约占世界合成树脂总消费量 30%，居第二位；但其在世界商业上关键性，就其多用途性和总吨位来说，仍超出任何一个聚合物。这是因为 PVC 组成中多含有大量改性剂，如增塑剂、填充剂等，所以其成品总产量仍压倒聚乙烯；同时和其它大多数塑料材料完全依靠碳氢基原料相比，PVC 分子二分之一以上是氯所以价廉，所以受到世界各国重视。PVC 首次文件统计是在 1872 年德国 E-Bauman 发觉盛有乙烯玻璃封管暴露于阳光下会由低粘度液体转变为非结晶白色粉末，这些固体化学物质稳定性好，不会被酸、碱等试剂所侵蚀；19，F-Klatt 在德国格金海电化厂发觉氯乙烯能够由乙炔和氯化氢反应所得，这一发觉是现代工业生产氯乙烯开端；1935 年，德国法本企业采取乳液法实现 PVC 工业化；自 20 世纪 30 年代工业化以来，PVC 以其优良综合性能和较低价格一直受到各工业国家普遍重视，保持着长久不衰发展势头。

从 1940 年起，氯乙烯生产原料，乙炔开始被乙烯部分替换，首先将乙烯直接氯化成 1, 2-二氯乙烷 (EDC)，再加以热裂解制得氯乙烯，裂解产生氯化氢仍被用在乙炔-氯化氢法中。

混合气体法制备氯乙烯采取石脑油作原料，将石脑油用燃烧气体裂解后，制成含乙炔和乙烯混合气体，该混合气体前后和氯化氢和氯气反应，制成易分离氯乙烯和 1, 2-二氯乙烷经热裂解制成氯乙烯，日本吴羽化学企业将其工业化生产。将该法中原料从石脑油换成石油，则成为原油裂解法，可得到高浓度乙炔、乙烯混合气体，而且可从副产物芳香族焦油、沥青物质中制造热煤油或碳纤维等物质，含有综合经济效益。

1955-1958年，美国化学企业研究大规模乙烯氧氯化法制备1,2-二氯乙烷取得成功。至此以后，乙烷全部替换乙炔成为制备氯乙烯原料。至现在为止，大多数工厂全部采取乙烯直接氯化(DC)和乙烯氧氯化(OXY)制备1,2-二氯乙烷(EDC)，再将EDC加以热裂解得到氯乙烯单体(VCM)联合切平衡DC-EDC-OXY-EDC-VCM法来制备氯乙烯。联合平衡法充足利用廉价原料，基础上不生成副产物，现在西方世界90%以上氯乙烯产量是用该法生产。

PVC含有不易燃，抗化学腐蚀，耐磨，电绝缘性优良和机械强度较高等优点，被广泛应用于工业、建筑、农业、日用品、包装、电力及公用事业等领域。PVC树脂价格低廉，其制品广泛应用于工农业建设和人民日常生活。从整个世界PVC市场地域分布情况来看，目前，北美洲和亚洲是世界上最大PVC消费市场；未来十几年间，拉美和中国将成为PVC消费增加最快地域。所以，伴随中国经济长久连续稳定发展，PVC生产企业将存在着较大利润增加空间，所以，氯乙烯作为生产PVC关键生产原料，它在工业生产中有很大关键意义。

1.2 中国聚氯乙烯发展介绍

中国氯乙烯工业起步于50年代末，它是中国最早生产合成树脂。起初关键以小规模电石乙炔法生产为主，自上个世纪70年代起，伴随中国乙烯工业快速发展，聚氯乙烯工业才得到了较快发展；90年代以来，中国聚氯乙烯加工工业取得了长足发展。其中，乙烯法生产PVC厂家关键有中国石化齐鲁股份、上海氯碱化工股份、天津大沽化工股份和北京化工股份等。

中国PVC工业第一套生产装置于1958年在锦西化工厂(现锦化化工集团有限责任公司)建成投产，至1993年已发展到75家，形成150万吨每十二个月生产能力；以后，中国PVC生产规模快速扩大，1999年达成270.2万吨每十二个月，生产厂家达成76家，产能达成660万吨每十二个月，产量达成503万吨。由此可见，伴随中国经济快速发展，中国PVC产业也得到了高速发展。

PVC 需求强劲。中国对 PVC 需求一直保持着强劲增加势头，尽管中国 PVC 生产也一直保持着较大增加，但市场缺口仍很大。现在，中国 PVC 需求和国际发展特点相同，PVC 树脂消费增加关键原因是化学建材快速发展而造成硬制 PVC 产品需求大幅度上升。PVC 进口势头保持强劲从现在供给不足需矛盾看，中国产量一时还难以满足消费需求。而且，假如 WTO 后，伴随进口关税减让政策逐步推进，必将增强进口 PVC 树脂价值优势，据海关统计，多年来 PVC 进口情况能够看出：1996 年到 6 年间，中国纯聚氯乙烯年平均进口增加率高达 29.00%，高出年均消费增加率近 10 个百分点。每十二个月中国从 50 个左右国家和地域进口聚氯乙烯，其中以日本、韩国、美国、俄罗斯和中国台湾省为主。现在中国采取进口单体生产 PVC 能力约 66 万吨/年。

长久以来，中国聚氯乙烯关键用于薄膜、塑料袋、电缆料、塑料鞋及革制品等软制品，而异型材，管材、板片材等硬制品百分比偏低。软，硬制品百分比平均维持在 65：35 左右。近几年，伴随中国化学建材行业飞速发展和农业浇灌、城市排水管道等 PVC 管材大力推广应用，硬制品使用百分比逐年增加，1996 年为 30%，1997 年大约为 35%，而到则上升到 40%。这一改变关键得益于中国化学建材行业快速发展和宽广市场前景。

中国聚氯乙烯需求中国经济增加在 7%左右，将继续实施主动财政政策，同时加大对需求增加次金力度。另外，伴随社会发展、科学技术不停进步，合成树脂已成为日常生产、工农业、国防和尖端科技等领域不可缺乏关键原材料。相关人士估计，五大通用树脂以后五年中国需求将以每十二个月 12.78%平均速度增加，其中聚氯乙烯年增加速度为 13.95%。所以，中国对聚氯乙烯需求将继续保持强劲增加势头。

中国 PVC 建材有巨大市场潜力。中国化学建材行业快速发展为聚氯乙烯提供了宽广市场发展空间，而建筑业加速发展对 PVC 建材将有很大需求，尤其是在结构材料和装饰材料方面。估计到多种 PVC 建材关键产品消费 PVC 将再基础上翻两番，达成 210~220 万吨。

建材行业发展前景：国家产业政策要求发展 PVC 塑料管材。依据远景计划估计，关键发展塑料管品种以 PVC 管 PE 管为主，并大力发展新型复合、改性塑料

管。五部委联合发文要求:自6月1日起,在城镇新建住宅中,室内给水管道严禁使用镀锌管。由此可见,国家产业政策要求发展PVC塑料管材。

中国现在PVC树脂生产装置平均规模只有8.7万吨每十二个月左右。近几年来,中国PVC生产装置规模水平虽在不停地提升,但和国外PVC平均装置规模为15—

20 万吨每十二个月及最大装置规模在 100 万吨每十二个月以上相比仍显著落后。另外，国家一系列政策出台，针对高耗能和高污染行业进行清理整理，电石行业作为高耗能和高污染行业将被国家列为限制类行业，行业发展将受到限制。从长远发展来看，中国高耗能项目将逐步降低并被加强控制；而且，电力短缺使得成本较低电石行业面临成本增加情况；影响了电石供给，部分企业将不堪重负。这些，加速了 PVC 工业企业向规模化清洁生产转变，也深入加速了企业之间吞并。

所以，各生产企业为了深入把握市场，抢占先机，竞相在生产技术上下工夫，提升单釜生产能力。除了普遍采取 70 m^3 聚合釜及成套技术外，还开始采取 100 m^3 以上大型聚合釜和成套技术以降低生产成本；另外，近几年来PVC行业整体技术水平有了很大提升，在工艺技术方案上采取优异配方技术、密闭进料技术、防粘釜技术、新型汽提技术、新型干燥技术和DCS 控制技术等，提升了生产装置自控水平和生产效率，提升了产品质量，大幅度降低了原材料和能源消耗。这就决定了新建和扩建项目技术水平起点较高，各生产企业之间规模和技术水平越来越靠近，企业之间竞争越来越猛烈，同时煤炭行业和盐业集团凭借本身资源和资金优势大举向PVC行业进军，也加剧了PVC行业竞争。

1.3 国外聚氯乙烯发展介绍

在国外，PVC 树脂工业作为五大通用合成材料之一已属成熟工业。多年来，尽管受到环境保护等多方面冲击，PVC 树脂供给量仍出现稳定增加态势从而成为第二大关键通用塑料，占到全部聚合物使用量 20%。其关键用于建筑住宅工业，并以其很强耐用性和低廉价格优势在该领域需求量保持不停增加。年底在美国尚帝利举行第二届世界乙烯讨论会上经济学家估计：PVC 成熟工业仍有增加空间，全球 PVC 产需仍将以较高速率增加，产值最少超出 592 亿美元。

受世界经济影响，市场低迷 PVC 工业在开始复苏。全球对 PVC 需求平均增加了 4.8%（增加率仅为 0.4%

), 而且在价格和利润上有了显著提升; 世界 PVC 产能靠近 3400 万吨每十二个月, 总产量在大吨位热塑性塑料中居第二位。日本和西欧 PVC 市场已经成熟, 但基础设施投资缩减和环境压力使得 PVC 需求增加放慢, PVC 关键生产厂商经过新一轮重组和调整, PVC 总产能降低到 234 万吨每十二个月以上。现在, 世界 PVC 市场供需总体平衡, PVC 生产工艺仍以乙烯氧氯化法为主, 约占总产能 92%, 电石法占 8%。亚洲 PVC 在建筑方面需求增加将超出 5%, 这将造成 PVC 价格增高和 PVC 生产规模加大。

在经历了一段时间市场低迷后, 伴随住房建材、卫生用具、汽车配件、室内装饰品、煤矿井下用具及农用管材等行业快速发展, 对聚氯乙烯需求量将快速增加。从长远来看, PVC 树脂属于朝阳产业, 在经过最近阶段产业调整后, PVC 产业将有一个新发展局面展现。

氯乙烯单体是生产聚氯乙烯关键原料, 氯乙烯单体质量好和坏直接影响树脂质量, 其单体生产成本也直接影响聚氯乙烯树脂经济效益。目前, 深入提升氯乙烯单体质量, 降低单体杂质含量, 采取最优异工艺降低单体成本是中国外众多 PVC 企业共同愿望。

自从 20 世纪 60 年代以来, 国外发达国家依据聚氯乙烯市场竞争加剧和能源结构情况, 开发了新平衡氧氯化工艺。到现在为止, 全球有 93% 以上单体采取氧氯化法生产。不过, 在少数国家, 因为电石起源广泛, 乙炔法氯乙烯生产成本比采取石油氧氯化法低, 所以, 乙炔法和联正当仍然占有部分市场。

从国外大聚氯乙烯企业单体生产技术来看, 经过几十年科研和生产实践, 已经形成各企业独有特色生产体系, 而且全部拥有自己专利权。美国吉昂企业(GEON Co.) 氯乙烯生产技术在世界享受盛誉, 采取高温火低温法直接氯化乙烯, 以空气和氧气作为氧源, 用沸腾床氧氯产率、设备开工率高, 含有高效和安全特点。二氯乙烷热裂解生产氯乙烯工艺含有高效、高产率、设备开工率高、几乎不需维护特点。

德国赫司特企业(Hechst) 采取直接氯化法生产二氯乙烷, 生产设备经过回收反应热可节省大量能源。孟山全部企业(Monsanto) 和 M.W 凯洛格企业(M.W Kellogg) 开发“PARTEC”工艺, 采取“孟山全部”乙烯直接氯化工艺生产二氯

乙烷，将二氯乙烷裂解过程中副产氯化氢经氧化生成氯，再返回到直接氯化段使用，无需氧氯化单元，节省了大量工艺操作费用和维护费用，我们把这种工艺称作乙烯直接氯化/氯化氢氧化工艺。

另外，国外部分大企业还开发了部分新工艺。比如采取乙烯作原料，采取碳酸氢钠生产工艺副产盐酸三甲胺作为氯化剂，用乙烯氧化法生产二氯乙烷，深入生产氯乙烯，开发了生产苯乙烯共生纯碱新工艺；发明了干电解法氯化氢转化为氯新工艺，使乙烯直接氧氯化生产氯乙烯副产氯化氢处理后可返回直接氯化段使用，不仅简化了工艺，而且降低了生产成本。总而言之，氯乙烯单体生产技术发展潜力很大，国外各大企业正在下大力气开展这项工作。

第二章 氯乙烯性质、生产方法及步骤简述

2.1 氯乙烯性质

2.1.1 物理性质

氯乙烯分子式为 C_2H_3Cl ，结构式为 $CH_2=CHCl$ ，分子量为62.5

含量：纯度 $\geq 99.99\%$

外观和性状：无色、有醚样气味气体

熔点($^{\circ}C$)：-159.8

沸点($^{\circ}C$)：-13.4

相对密度(水=1)：0.91

相对蒸气密度(空气=1)：2.15

饱和蒸气压(kPa)：346.53(25 $^{\circ}C$)

临界温度($^{\circ}C$)：142

临界压力(MPa)：5.60

辛醇/水分配系数对数值：1.38

引燃温度($^{\circ}C$)：415。

爆炸上限%(V/V)：31.0

爆炸下限%(V/V)：3.6

溶解性：溶于乙醇、乙醚、四氯化碳、苯等大多数有机溶剂，微溶于水。

水中溶解度(%, 体积)：0 $^{\circ}C$ 0.81；10 $^{\circ}C$ 0.57；20 $^{\circ}C$ 0.29。

2.1.2 化学性质

腐蚀性：干燥态氯乙烯不具腐蚀性，但含水状态下会腐蚀铁及不锈钢。

感光性：会进行快速光化学氧化作用和聚合反应。

危害性聚合：(1)于空气中或遇热、日光会产生危害性聚合反应。(2)通常加酚为抑制剂以预防聚合。

反应性和不相容性：(1)

和铜、铝和催化性不纯物等金属、空气、氧、阳光、点火源、氧化剂接触起猛烈聚合反应。(2) 受热及未添加或耗尽抑制剂情形下会发生放热性聚合反应，造成爆炸。(3) 氯乙烯和大气中氧和强氧化剂反应会产生过氧化物，并会起猛烈聚合反应。

分解性： 燃烧会产生HCl, CO, CO₂及高毒性之光气烟雾。

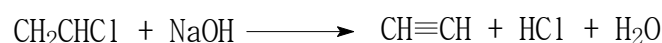
氯乙烯两个起反应部分，氯原子和双键，能进行化学反应很多。但通常来讲，连接在双键上氯原子不太活泼，所以相关双键反应则比相关氯原子反应多，现各举一两个例子以下：

a、相关氯原子反应

(1)、和丁二酸氢钾反应生成丁二酸乙烯酯：



(2)、和苛性钠共热时，脱掉氯化氢生成乙炔：



b、相关双键反应

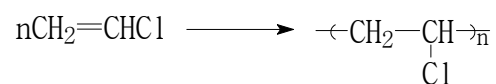
(1)、和氯化氢加成生成二氯乙烷：



(2)、在紫外线照射下能和硫化氢加成生成2-氯乙硫醇：



(3)、氯乙烯经过聚合反应可生成聚氯乙烯：



2.2 氯乙烯生产方法

氯乙烯生产方法是多个多样，按其所用原料可大致分为下列多个：

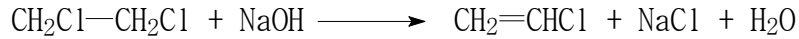
2.2.1 乙烯法

此法系以乙烯为原料，可经过三种不一样路径进行，其中两种是先以乙烯氯化制成二氯乙烷：



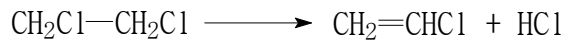
然后从二氯乙烷出发，经过不一样方法脱掉氯化氢来制取氯乙烯。另一个则直接从乙烯高温氯化来制取氯乙烯。现分述以下：

(1)、二氯乙烷在碱醇溶液中脱氯化氢(也称为皂化法)：



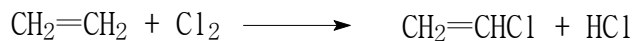
此法是生产氯乙烯最古老方法。为了加紧反应进行，必需使反应在碱醇溶液小进行。这个方法有严重缺点：即生产过程间歇，而且要消耗大量醇和碱，另外在生产二氯乙烷时所用氯，最终成为氯化钠形式花费了。所以只在小型工业生产中采取。

(2)、二氯乙烷高温裂解：



这个过程是将二氯乙烷蒸气加热到 600℃ 以上时进行。但和此同时，还发生脱掉第二个氯化氢生成乙炔反应，结果使氯乙烯产率降低。为了提升产率，必需使用催化剂。所用催化剂为活性炭、硅胶、铝胶等，反应在 480~520℃ 下进行，氯乙烯产率可达 85%。

(3)、乙烯直接高温氯化：这一方法不走二氯乙烷路径，直接按下式进行：



由上式能够看出这一反应是替换反应。但实际上乙烯和氯在 300℃ 以下关键是加成反应，生成二氯乙烷。要想使生成氯乙烯替换反应成为唯一反应，则必需使温度在 450℃ 以上，而要避免在低温时加成过程，能够采取将原料单独加温方法来处理。但在高温下反应猛烈，反应热难以移出，轻易发生爆炸问题。现在通常见氯化钾和氯化锌融熔盐类作裁热体，使反应热很快移出。

此法关键缺点是副反应多，产品组成复杂，同时生成大量炭黑，反应热移出还有很多困难，所以大规模工业生产还未实现。

2.2.2 乙炔法

这一方法是以下列反应为基础：



其生产方法又可分为液相法和气相法。

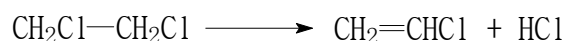
(1)、液相法：液相法系以氯化亚铜和氧化铵酸性溶液为触媒，其反应过程是向装有含 12~15% 盐酸触媒溶液反应器中，同时通入乙炔和氯化氢，反应在 60℃ 左右进行，反应后合成气再经过净化工段将杂质除去。

液相法最关键优点是不需要采取高温，但它也有严重缺点，即乙炔转化率低，产品分离比较困难。

(2)、气相法：气相法是以活性炭为载体，吸附氯化汞为触媒，亦即我们在下一节关键讨论方法。此法是以乙炔和氯化氢气相加成为基础。反应是在装满触媒转化器中进行。反应温度通常为 120~180℃ 左右。此法最关键优点是乙炔转化率很高，所需设备亦不太复杂，生产技术比较成熟，所以已为大规模工业生产所采取。其缺点是氯化汞触媒有毒，价格昂贵。另外，从长远发展上看乙炔法成本要比乙烯法高。

2.2.3 乙烯乙炔法

此法是以乙烯和乙炔同时为原料进行联合生产，它是以下列反应为基础：



按其生产方法，此法又可分为：

(1)、联正当：联正当即二氯乙烷脱氯化氢和乙炔加成结合起来方法。二氯乙烷裂解副产物氯化氢，直接用作乙炔加成原料，这免去了前者处理副产物麻烦，又能够省去单独建立一套氯化氢合成系统，在经济上比较有利。在联正当中，氯乙烯合成仍是在单独设备中进行，所以需要较大投资。即使如此，这种方法仍较以上多种方法合理、经济。

(2)、共轭法(亦称裂解加成一步法): 如上所述, 联正当虽较其它单独生产法合理、经济, 但氯乙烯制备仍在单独设备中进行, 仍需占用很多设备, 所以还不够理想。共轭法就是在联正当基础上进行改善。

此法系同时往一个装有触媒反应器中加入二氯乙烷和乙炔混合物, 催化热裂解是在 230°C、压力在 4 千克 / 厘米²以下进行, 二氯乙烷裂解时生成氯化氢立即在 20~50 秒钟内和乙炔反应, 反应生成物再经深入精制处理, 以将杂质除去。

共轭法最关键缺点是极难同时达成两个反应最适宜条件, 所以使乙烯和乙炔消耗量提升。

(3)、混合气化法: 近几年来, 在烯炔法基础上发展了一个十分经济氯乙烯生产方法——混合气化法。这一方法以石脑油和氯气为原料, 只好到氯乙烯产品。故不存在废气利用和同时生产多个产品问题, 能够小规模并很经济地生产出氯乙烯。这个方法由下列多个过程所组成:

- a、以石脑油火焰裂解法制造含有乙炔和乙烯裂解气;
- b、裂解气中稀乙烯不经分离, 直接同氯化氢反应制造氯乙烯;
- c、裂解气中稀乙炔不经分离, 直接同氯气反应制造二氯乙烷;
- d、将二氯乙烷热裂成氯乙烯和氯化氢, 并将氯化氢分离, 方便能够在反应(2)中使用。
- e、将从上述过程所得氯乙烯进行合理分离。

这个方法尤其适用于不能得到电石乙炔或乙烯地域, 或是乙炔和乙烯价格较高地域。因为乙炔和乙烯不需分离、浓缩和净化, 没有副产物。所以, 不需添置分离设备。原料可综合利用, 不需建立大型石油联合企业。此法缺点是一次投资费用较大。

2.2.4 氧氯化法

从乙烯法二氯乙烷(EDC)裂解制造氯乙烯(VC)过程中, 生成物除氯乙烯外还有等分子副产氯化氢生成。所以氯化氢合理利用是个关键问题。氯化氢利用, 如前所述能够采取联正当加以回收, 也能够采取氧氯化法将其作为氯源而重新使用。

氧氯化法是以氧氯化反应为基础。所谓氧氯化反应，就是在触媒作用下以氯化氢和氧混合气作为氯源而使用一个氯化反应。氧氯化法就是在触媒存在下将氯化氢氧化和烃氯化一步进行方法。

以乙烯为原料用氧氯化法制取氯乙烯方法大致有下列三种形式：

(1)、三步氧氯化法：

三步氧氯化法示意图图 2-1 所表示。

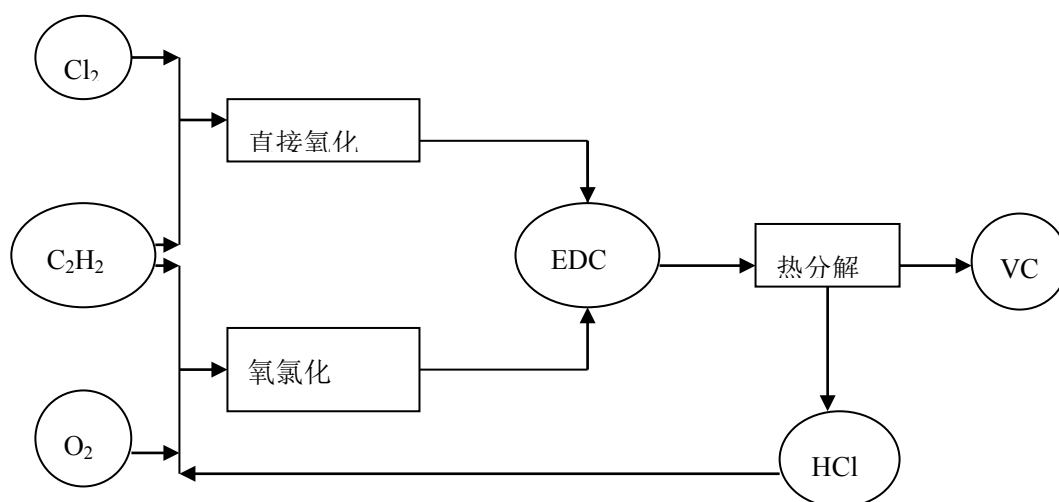


图1-1 三步氧氯化法示意图

其反应原理以下：



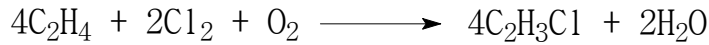
(2)、二步氧氯化法：

其原理是以下述反应为基础：

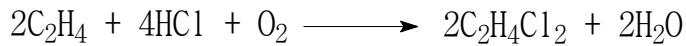


(3)、一步氧氯化法:

一步氧氯化法亦称乙烯直接氧氯化。它是直接以下式反应为基础:

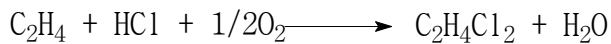
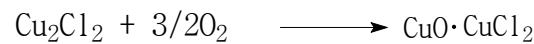
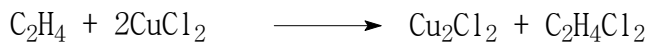


由上述能够看出,三步法实际上系由乙烯氯化制二氯乙烷、乙烯氧氯化制二氯乙烷和二氯乙烷裂解制氯乙烯三种方法所组合而成。二步法则由乙烯氧氯化法和二氯乙烷裂解法组合而成。所以严密地讲,这两种方法氧氯化反应仅是用来制造二氯乙烷,而不是直接制造出氯乙烯。其过程是将氯化氢氧化和乙烯氯化同时在一个过程中进行。它们全部是以下式反应为基础:



这个反应需要在触媒存在下进行。通常作为氧氯化反应触媒,以持有可变原子价金属氯化物最为有效。实际使用触媒,以二价铜盐(氯化铜、硫酸铜)为主体,见碱金属和碱土金属盐类(氯化钠、氯化钾、氯化镁、硫酸氢钠、硫酸钠)等作为助触媒,另外还加入稀土金属盐类作为第三成份组成复合触媒。加入助触媒目标用以提升氯吸收能力和二氯乙烷选择率,抑制乙烯燃烧反应和触媒升华或中毒。加入稀土元素则使之含有低温活性,以改善触媒对温度依赖性,从而延长设备和载体寿命。

在触媒作用下氧氯化反应机理以下:



触媒载体通常使用多孔性氧化铝、氧化镁、二氧化硅和硅藻土等。

反应器形式很多,通常有固定床、移动床和流化床。另外也有流化床和固定床组合形式或是以液相法来进行氧氯化反应,多种形式反应条件和经济效果也大不相同。

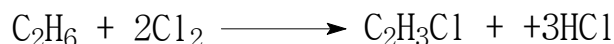
至于一步氧氯化法则是多年来最新一个氯乙烯生产方法。其特点是工艺过程尤其简单,在资源利用、动力消耗和经济上更为合理。但技术和设备条件要求很高,需要纯度较高乙烯和特殊催化剂。

2.2.5 乙烷法

为了取得更充足原料和更廉价氯乙烯，目前各国正在主动研究以乙烷为原料制取氯乙烯方法。其路径以下：

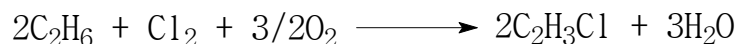
(1)、乙烷直接氯化：

将饱和碳氢化合物在不稳定温度范围内，比如在 1000℃下和氯气反应，可生成相当量氯乙烯。反应式为：



(2)、乙烷氧氯化：

反应式为：



现在这些方法仅处于试验阶段，工业化方法还未完成。

总而言之，氯乙烯制造方法是多个多样。实际上还不仅所列举那些，以多种多样原料、不一样基础方法，经过不一样路径组合，仍能够得出各式各样合成路线。目前，氯乙烯生产路线不下十多个，每种方法各有优缺点。而生产方法选择，首先要取决于地域资源、工艺过程繁简、设备情况和过程经济性，同时也取决于多种方法技术条件成熟程度和现实可能性。从现在进展看，乙炔法和乙烯法成本差不多，但从长久来讲，乙炔法是敌不过乙烯法，尤其是在石油工业日益发展形势下，可见经过石油热裂取得大量乙烯，这时采取乙烯法就更为有利。

2.3 工艺步骤简述

含有未反应乙炔、氯化氢、升华汞蒸汽及副反应合成高沸物等杂质合成气，由二段合成气总管自上而下进入装有活性炭脱汞器（D-301），用活性炭吸附合成气中汞蒸汽。来自脱汞器（D-301）合成气进入上层是筛板、下层是填料水洗塔（T-301），中部用水洗塔进酸泵（P-301）

输送来稀盐酸进行吸收氯化氢气体，上层筛板计量加入生产水吸收残余氯化氢使合成气得道深入净化，净化后夹带着少许盐酸雾合成气由水洗塔上部出来。水和稀酸吸收氯化氢后生产出盐酸进入稀酸储槽(V-302)，再由水洗塔进酸泵(P-301)返回水洗塔(T-301)进行循环吸收合成气体中氯化氢。

由水洗塔(T-301)顶部出来含有少许氯化氢雾合成气由底部进入碱洗塔(T-302)，和塔顶经碱循环泵(P-302)加压计量碱液进行中和，从碱洗塔上部出来中性粗氯乙烯合成气一部分送VCM气柜(V-305)，一部分去机前冷却器(E-301)。循环碱液由底部流回碱循环槽(V-303)，在由碱循环泵(P-302)循环使用。VCM气柜或由碱洗塔而来粗氯乙烯气体进入机前冷却器(E-301)和5℃冷冻水进行间接换热降温，冷凝脱一部分水后，以正压低温状态进入氯乙烯压缩机(C-301)经压缩后高温高压氯乙烯气体，经机后冷却器(E-302)和循环水进行换热降温，深入脱水。由机后冷却器(E-302)而来粗VCM气体，进入全凝器(E-303)，使VCM几乎全部冷凝液化，不凝气体(关键为惰性气体)进入尾凝器(E-304)，然后再进入低沸塔冷凝器(E-306)。全凝器冷凝液体VCM进入粗氯乙烯缓冲罐(V-306)利用水和VCM密度差连续分层脱除水分，然后进入粗氯乙烯固碱干燥器(D-302)利用固碱吸水性深入脱除氯乙烯中水分，使粗氯乙烯得到深入干燥。

干燥后粗氯乙烯连续进入低沸塔(T-303)，低沸塔底部低沸塔再沸器(E-305)借循环热水间接换热，将VCM液体中低沸物(关键是C₂H₂)蒸出。塔釜(再沸器)蒸出气相沿逐层塔板而上，在逐块塔板上和向下液体接触，进行热量和质量交换，使液相中低沸点组分得以气化蒸出，气相中高沸点组分VCM得以冷凝，二相流体均得到逐层提纯，最终进入低沸塔顶冷凝器(E-306)以5℃冷冻水降温液化，凝液进入低沸塔回流罐(V-307)，低沸塔顶冷凝器出来不凝气体进入尾气回收系统，回收VCM单体，凝液由底部流入低沸塔回流罐(V-307)。低沸塔塔底VCM连续送至高沸塔(T-304)。含有高沸物氯乙烯液体连续进入高沸塔中部，高沸塔底部液体中轻组分VC被高沸塔再沸器(E-308)以热水加热气化而上升和下降液体在逐层塔板上充足接触进行传质和传热过程，上升气相中重组分被液化，下降液相轻组分被汽化上升，进入精馏段再和回流液体在精馏段塔板上进行冷凝蒸发，使物料得以充足分离提纯，直至在塔顶出口取得极高VC气体，经成品冷凝器(E-307)以冷冻

水液化为液体进入高沸塔回流罐(V-308)，一小部分计量回流至高沸塔(T-304)，绝大部分进入氯乙烯成品球罐(V-310)

供聚合使用。高沸塔塔底以二氯乙烷为主高沸点物质，进入蒸出塔（T-305），塔顶蒸汽进入蒸出塔冷凝器（E-310），冷凝后部分回流。塔釜出料一部分进入再沸器（E-309）加热成蒸汽进入蒸出塔（T-305），一部分进入二氯乙烷贮槽（V-309）作为二氯乙烷成品。

第三章 物料衡算

3.1 已知条件

(1)、进料组成如表 3-1

表 3-1:

序号	组成	摩尔分数
1	乙炔	0.0000076
2	氯乙烯	0.9784
3	乙醛	0.000575
4	二氯乙烷	0.005382
5	水	0.0136

(2)、进料 $P=5\text{atm}$ $t=40^\circ\text{C}$ 塔顶 $p=4\text{atm}$ $t=26^\circ\text{C}$

塔底 $P=5.3\text{atm}$ $t=52^\circ\text{C}$

3.2 计算方法和计算机程序框图

3.2.1、计算方法

采取清楚分割方法建立数学模型:

$$F = D + W$$

$$F \sum_{i=1}^L Z_i = D \sum_{i=1}^L Y_i + W \sum_{i=1}^L X_i$$

$$\sum_{i=1}^L Y_i = 1 - Y_H$$

$$\sum_{i=1}^L X_i = 1 + X_L - 1$$

$$\begin{aligned} & Z - x_{Fi} \\ \text{式中: } & Y - x_{Di} \\ & X - x_{Wi} \end{aligned}$$

由数学模型可得：
$$D = \frac{F \left(\sum_{i=1}^L Z_i - X_L \right)}{1 - Y_H - Y_L}$$

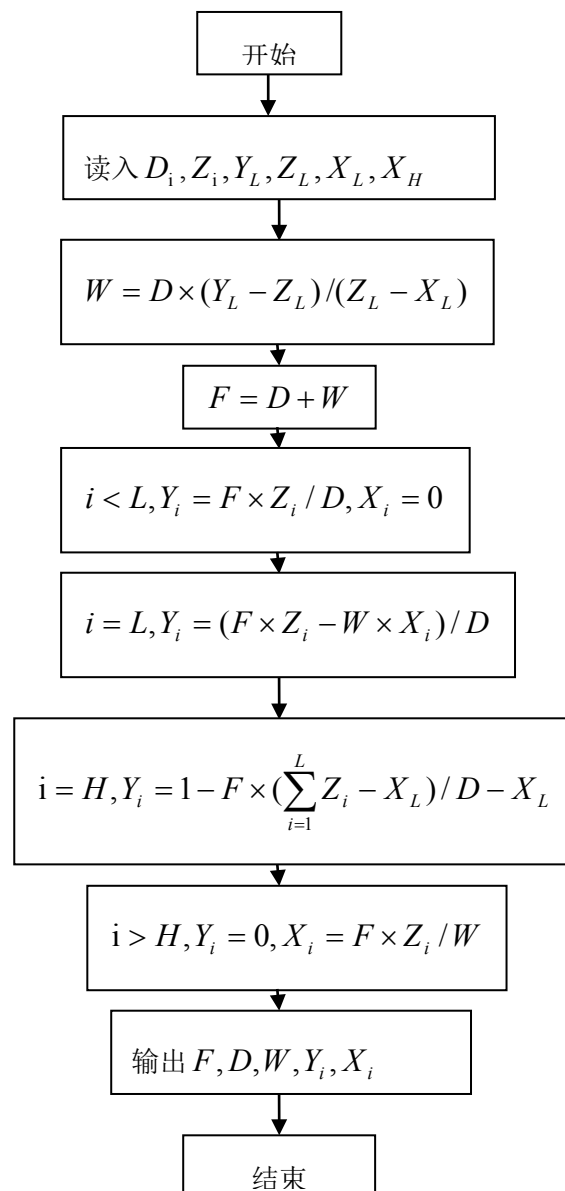
若 $i < L$, 则 $Y_i = FZ_i / D, X_i = 0$;

若 $i = L$, 则 $Y_i = (FZ_L - WX_L) / D$;

若 $i = H$, 则 $Y_H = (FZ_H - DY_H) / W$;

若 $i > H$, 则 $Y_i = 0, X_H = FZ_i / W$;

3.2.2 计算机程序框图



计算程序见附件

计算结果如表 3-2

表 3-2:

摩尔分数	乙炔	氯乙烯	乙醛	二氯乙烷	水
塔顶	7.846E-06	0.99994	5.215E-05	0	0
塔底	0	0.3144	0.01878	0.17129	0.4328

轻关键组分：氯乙烯

重关键组分：乙醛

$D=$

$$\begin{aligned} & F = D + W \\ \text{由 } & Fx_F = Dx_D + Wx_W \text{ 得: } F = \quad W = \end{aligned}$$

第四章 热量衡算

为了计算塔顶冷凝器、塔底再沸器工艺尺寸及负荷，需要进行热量衡算，所以首先要确定塔顶、塔底及进料温度。

要求：塔顶温度为露点温度，塔底温度为泡点温度，进料温度为泡点温度。

此混合物看成理想物系，所以在计算温度时相平衡常数可按理想物系公式进行计算，即相平衡常数表示为组分饱和蒸汽压和总压之比。

4.1 泡点计算

已知物系液相组成确定物系温度计算方法称为泡点计算，此时温度叫泡点。计算过程中物系是平衡物系，求解过程通常用牛顿迭代法。首先选定一个温度作为迭代初值，并给定一个操作压力 P ，用安托因公式计算该组分饱和蒸汽压 P_i^0 ，安托因常数如表 4-1，则相平衡常数 $K(I) = P_i^0(I)/P$ ，由此可求出该组分气相摩尔分率 $Y(I) = K(I) \times X(I)$ 。然后判定 $\sum Y(I)$ 值是否趋近于 1，若不满足要求则 $F(I) = \sum K(I) \times X(I) - 1$ 以函数作为迭代函数。其中，一阶导数作为迭代过程分母，即 $T = T - F/F'$ 。式中左边 T 为迭代 T ，右边 T 为上次为满足要求 T 。

对于某组分 i ， $K_i = P_i^0 / P$ 。

由安托因公式： $\log P_i^0 = A_i + B_i / T + C_i \log T + D_i \times T + E_i \times T^2$ 得：

$$P_i^0 = \text{EXP}[\ln 10(A_i + B_i / T + C_i \log T + D_i \times T + E_i \times T^2)]$$

$$K_i = \text{EXP}[\ln 10(A_i + B_i / T + C_i \log T + D_i \times T + E_i \times T^2)] / P$$

$$F = \sum K_i x_i - 1 = \sum \frac{x_i}{P} \text{EXP}[\ln 10(A_i + B_i / T + C_i \log T + D_i \times T + E_i \times T^2)] - 1$$

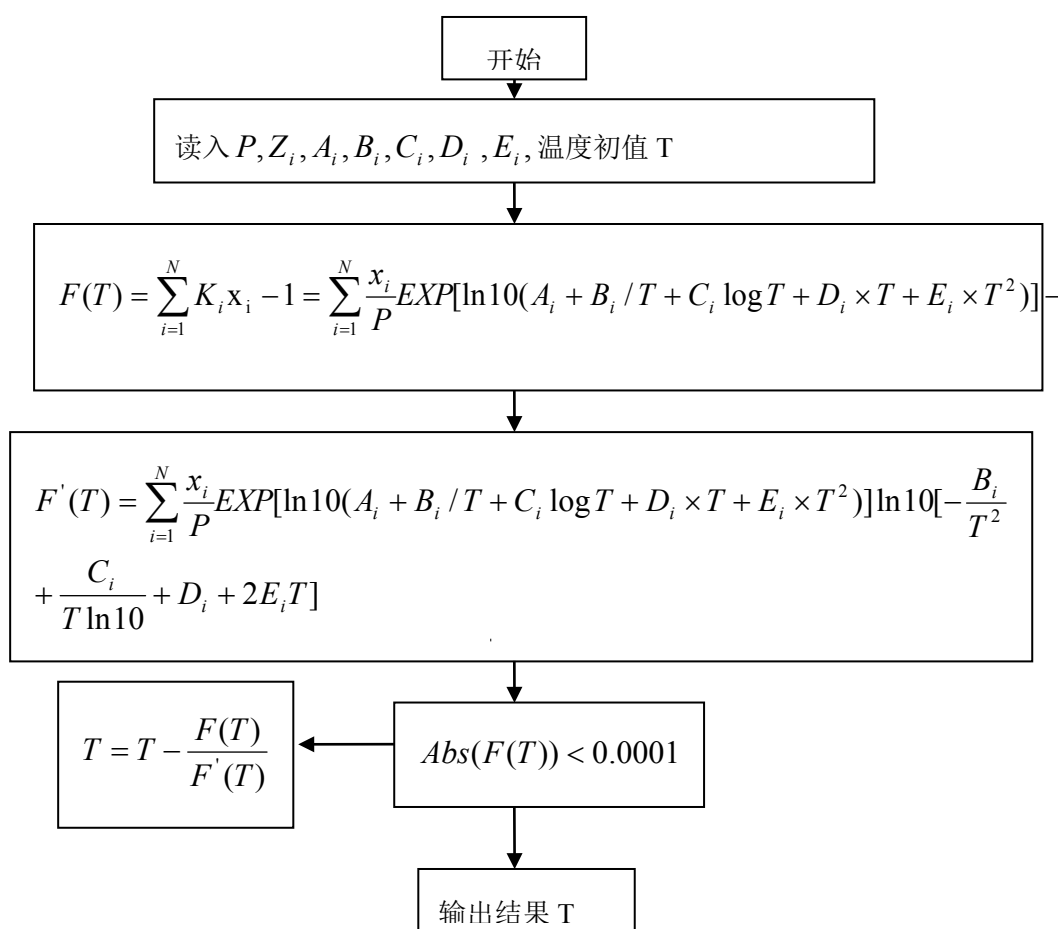
安托因常数如表 4-1

表 4-1:

组分	A	B	C	D	E
乙炔	72.6005	-2309.8	-27.223	0.023721	-3.9E-10
氯乙烯	52.9654	-2501.6	-17.614	0.010821	-4.5E-14
乙醛	87.3702	-3682.2	-31.548	0.04	5.53E-13
二氯乙烷	48.4226	-3180.3	-15.37	0.007294	2.68E-14
水	29.8605	-3152.2	-7.3037	2.42E-09	1.81E-06

操作压力: 5.3atm

计算框图以下:



计算机程序见附件

计算结果: 塔底温度: 354K

4.2 进料温度计算

计算方法和塔底温度计算方法相同, 程序见附件。

计算结果： 进料温度： 307.42K

4.3 露点计算

和多元泡点计算方法相同，已知气相组成求物系温度过程叫露点计算，物系此时温度成为露点温度。计算露点时用函数：

$$F(T) = \sum Y(I) / K(I) - 1。$$

计算结果： 塔顶温度： 298.83K

4.4 回流比计算

4.4.1 最小回流比确实定

当塔理论板数无限多时回流比叫最小回流比，最小回流比确实定常见方法是 underwood 法，此公式推导时有两点假设：

- a、塔内液相摩尔流率均是恒定。
- b、各组分相对挥发度是常数。

$$\sum_{i=1}^N \frac{\alpha_i Z_{F,i}}{\alpha_i - \theta} = 1 - q \qquad \sum_{i=1}^N \frac{\alpha_i Y_{D,i}}{\alpha_i - \theta} = R_{\min} + 1$$

式中： $Z_{F,i}$ — 进料中 i 组分浓度、摩尔分率

N — 组分个数

θ — underwood 参数

α_i — 塔顶馏出物中 i 组分相对挥发度

本设计为泡点液体进料 $q=1$

其中乙醛为重关键组分即其相对挥发度为 1

理想混合物各个组分相对挥发度为各个组分和重关键组分饱和蒸汽压之比。

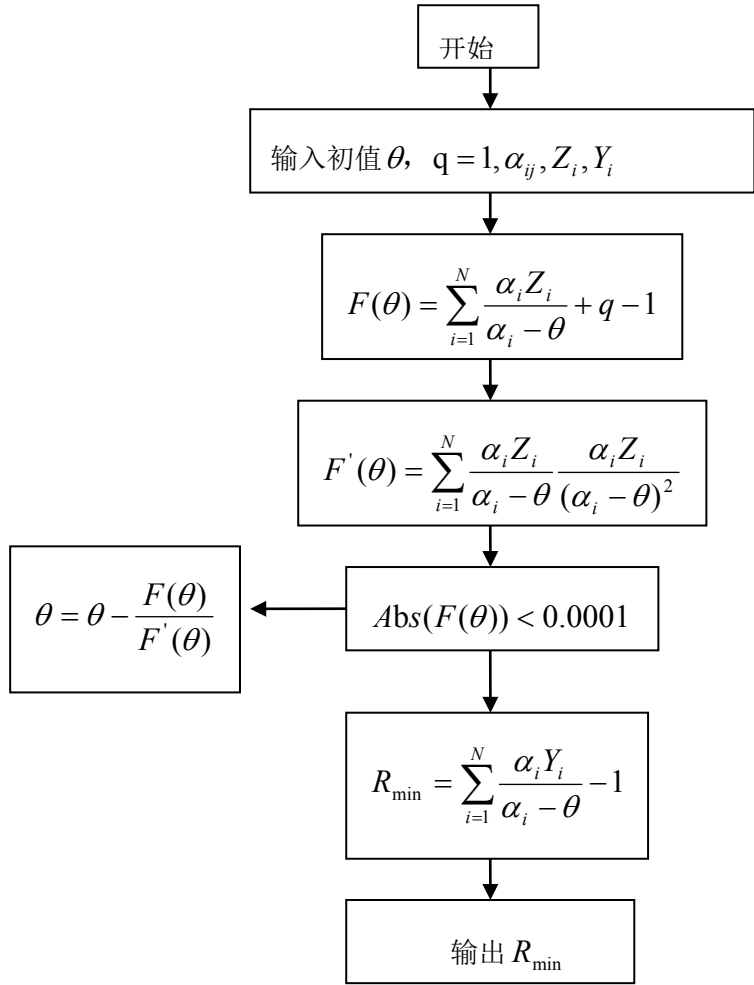
求出各组分相对挥发度列在下表 4-2

表 4-2:

组分	乙炔	氯乙烯	乙醛	二氯乙烷	水
----	----	-----	----	------	---

相对挥发度	30.82	2.541	1.000	0.045	63.045
-------	-------	-------	-------	-------	--------

计算程序框图以下：



计算结果： $R_{\min}=0.5592$

4.4.2 回流比确实定

回流比为冷凝液中返回塔顶部分和产品部分比率，回流比对精流操作有很大影响，所以精馏过程中要有一个适宜回流比。从经济角度来选定最优回流比时，从精馏操作和设备投资费用两方面来考虑。当初 $R = R_{\min}$

达成指定分离要求所需要理论板数 N 是无穷大，对应设备费用为无穷大，当 R 稍增大， N 从无穷大急剧减小， R 增大精馏段上升蒸汽量随之增大，使冷凝器和再沸器负荷增大。当这些费用超出塔板降低费用时，设备费用开始随 R 增加而增加，所以，伴随 R 增大设备费用先是急剧降低后经一最小值又重新开始增大。实际回流比通常取最小回流比 1.1 到 2 倍，本设计取 1.5 倍。即 $R = 1.5R_{\min} = 0.8388$

4.5 热量衡算

热量衡算目标是为了确定冷凝器和再沸器热负荷及热水和冷却水用量，衡算范围图中虚线所表示：

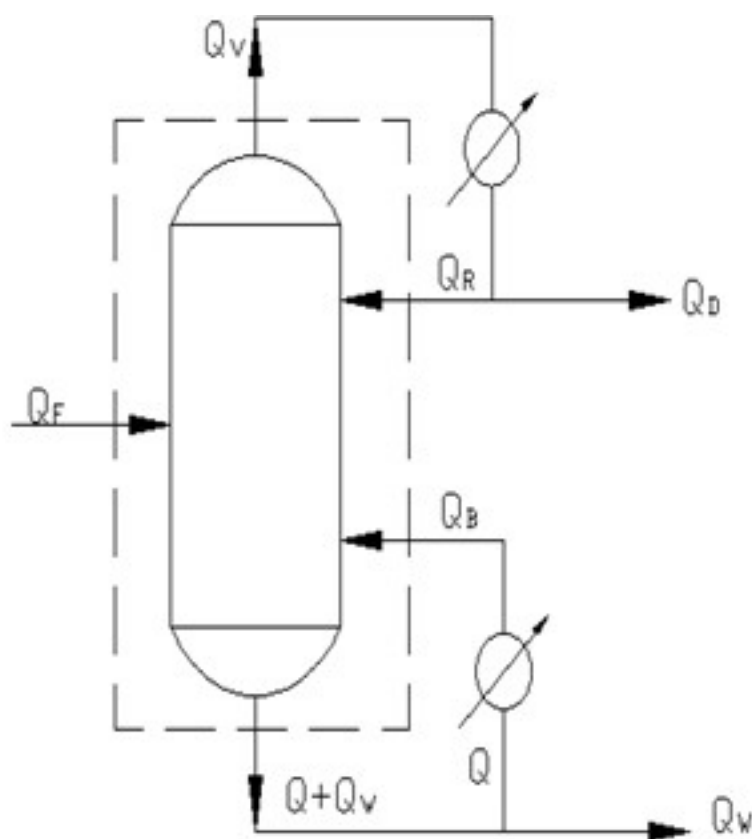


图 4-1

以精馏塔为系统作热量衡算：

$$Q_F - Q_V + Q_R + Q_B - (Q + Q_W) = 0$$

或 $Q_F + Q_R + Q_B = Q_V + Q + Q_W$

其中再沸器加入热量 $Q_r = Q_B - Q$

(1)、进料带入热量 Q_F

$$Q_F = \sum (F \times x_i \times T_F \times C_{Fi}) \quad F =$$

$$T_F = 307.42K$$

进料组成及其热容如表 4-3

表 4-3:

组分	乙炔	氯乙烯	乙醛	二氯乙烷	水
x_{Fi}	7.6E-06	0.9784	5.75E-04	5.382E-03	0.0136
$C_{Fi} (J/(mol \cdot K))$	45.032	55.857	56.862	130.108	75.361

$$Q_F =$$

(2)、回流带入热量 Q_R

$$Q_R = R \sum (D \cdot T_R \cdot C_{Di} \cdot x_{Di}) \quad D = \quad T_R = 298.83K$$

$$R = 0.8388$$

塔顶组成及其热容如表 4-4

表 4-4:

组分	乙炔	氯乙烯	乙醛
x_{Di}	7.8465E-06	0.99994	5.2146E-05
$C_{Di} (J/(mol \cdot K))$	44.531	54.942	56.069

$$Q_R =$$

(3)、塔顶气流带出热量 Q_V

$$Q_V = D(R+1)H_V = D(R+1) \sum [(\Delta H_v + C_i T_D) x_i]$$

$$\frac{\Delta H_V}{RT_c} = 7.08(1 - T_r)^{0.354} + 10.95\omega(1 - T_r)^{0.456}$$

$$\therefore \Delta H_V = 8.314 \times T_c \times [7.08 \times (1 - T_r)^{0.354} + 10.95\omega(1 - T_r)^{0.456}]$$

$$H_V = \Delta H_V + C_D T_D$$

$$T_D = 298.83K$$

塔顶组成物性数据如表 4-5

表 4-5:

组分	$T_c (K)$	T_r	ω	x_i	ΔH_V (J/mol)	C_D (J/(mol·K))	H_V (J/mol)
乙炔	308.3	0.9693	0.187	7.8465	6359.61	44.531	19666.8
E-06							
氯乙烯	432	0.6917	0.101	0.99994	19088.5	54.942	35506.8
乙醛	461	0.6482	0.317	5.2146	27009.2	56.049	43758.3
E-05							

$$Q_v =$$

(4)、塔底产品带出热量 Q_w

$$Q_w = W \cdot T_w \cdot C_w = WT_w \sum (C_{wi} x_i)$$

塔底组成及其热容如表 4-6

表 4-6:

组分	氯乙烯	乙醛	二氯乙烷	水
x_{wi}	0.3144	0.01878	0.1712895	0.4328386
$C_{wi} (J/(mol \cdot K))$	60.657	61.346	137.588	75.184

$$Q_w =$$

(5)、再沸器热负荷

$$Q_r = Q_B - Q = Q_V + Q_w - Q_F - Q_R$$

=

热水用量：取进口温度为 90℃ 出口温度为 75℃

$$q_{wr} = \frac{Q_r}{C_r(t_{进} - t_{出})} =$$

(6)、冷凝器热负荷（全凝器）

$$Q_c = D \times (R + 1) \sum (\Delta H_V \cdot x_i)$$

=

冷却水用量：取进口温度为 10℃ 出口温度为 20℃

$$q_{wc} = \frac{Q_c}{C_c(t_{出} - t_{进})} =$$

第五章 逐板计算

严格多元精馏应采取逐板算法，逐板算法不仅能够求得总理论板数 N_T 和加料板位置 N_F ，同时还能够清楚各层塔板间组成改变情况，和塔内温度分布情况。但在计算之前要先确定最小回流比、回流比、回流量、塔内汽液量。

- a、 最小回流比前面已经算出为 0.5592
- b、 回流比为 0.8388
- c、 逐板计算理论板数

逐板计算标准是在给定条件下，对每一块板同时进行物料衡算、相平衡及热量衡算，计算相当复杂故通常用计算机计算。

相对挥发度如表 5-1

表 5-1:

塔顶	乙炔	氯乙烯	乙醛	二氯乙烷	水
α_i	19.726	1.980	1.000	0.077	22.550
塔底	乙炔	氯乙烯	乙醛	二氯乙烷	水
α_i	34.111	2.722	1.000	0.032	72.370
进料	乙炔	氯乙烯	乙醛	二氯乙烷	水
α_i	38.623	2.920	1.000	0.0267	94.216

计算机程序见附件。

计算结果:

理论板数: 4 精馏段: 1 提馏段: 3 进料板: 第二块

塔效率计算:

$$E_T = 0.17 - 0.616 \log \mu$$

(1)、精馏段: $T=303.12\text{K}$

粘度如表 5-2

表 5-2:

组分	乙炔	氯乙烯	乙醛	二氯乙烷	水
$\mu(cp)$	0.013	0.78	1.24	0.8	0.95

$$\begin{aligned}\bar{\mu} &= \sum \mu_i x_{iF} = 0.0000076 \times 0.013 + 0.9784 \times 0.78 + 0.000575 \times 1.24 + 0.005382 \times 0.8 + \\ &0.0136 \times 0.95 \\ &= 0.7811cp\end{aligned}$$

$$E_T = 0.17 - 0.616 \log(0.7811) = 0.2361$$

实际精馏段塔板数: $1/0.2361=4.24$ 取 5 块

(2)、提馏段: $T=330.71K$

粘度如表 5-3

表 5-3:

组分	乙炔	氯乙烯	乙醛	二氯乙烷	水
$\mu(cp)$	0.018	0.55	1.0	0.57	0.54

$$\begin{aligned}\bar{\mu} &= \sum \mu_i x_{iF} = 0.0000076 \times 0.018 + 0.9784 \times 0.55 + 0.000575 \times 1.0 + 0.005382 \times 0.57 + \\ &0.0136 \times 0.54 \\ &= 0.5491cp\end{aligned}$$

$$E_T = 0.17 - 0.616 \log(0.5491) = 0.3304$$

实际提馏段塔板数: $3/0.3304=9.08$ 取 10 块

\therefore 塔实际塔板数为: 15 块 第 6 块为进料板

第六章 塔工艺计算及水力校核

6.1 塔选择

在较大塔径（1m 以上）塔设备中，板式塔是化工和炼油生产中广泛采取传质设备，因为在板式塔中，气泡和液体接触较为充足，传质比很好，板式塔单位容积生产强度比填料塔大得多。

板式塔分为多个形式，如：泡罩塔、筛板塔、浮阀塔等，其中泡罩塔是化工生产上应用最早一个板式塔；筛板塔是最早用于生产一个塔设备；而浮阀塔是多年来新发展一个新型塔设备，它综合泡罩塔和筛板塔特点，将固定在塔板上泡罩变成可随气速改变而上下浮动阀门。

浮阀塔优点是：

- (1)、生产能力大，比泡罩塔高 20—40%，和筛板塔相近。
- (2)、操作弹性大，在较宽气速范围内板效率改变小。
- (3)、因为气液接触良好，蒸汽以水平方向吹进，雾沫夹带量小，故板效率比泡罩塔高 15%。
- (4)、塔板上设有复杂结构障碍物，所以液体流动阻力小，液面梯度小，蒸汽分布均匀，另外塔板压降比泡罩塔小。
- (5)、塔板结构简单，安装轻易，制造费用约为泡罩塔 60—80%，为筛板塔 120—130%。
- (6)、中国外使用结果表明，对于粘度稍大及有通常聚合现象系统，浮阀塔也能正常操作。

6.2 浮阀塔工艺计算及流体力学计算

6.2.1 塔径计算和选择

6.2.1.1 精馏段

$$T = \frac{T_F + T_D}{2} = \frac{307.42 + 298.83}{2} = 303.12K$$

物性数据如表 6-1

表 6-1:

组分	$\rho(g/m^3)$	$M(g/mol)$	$T_b(K)$	$T_c(K)$	T_{br}	$P_c(MPa)$	$\mu * 10^3 (Pa \cdot s)$
乙炔	0.3475	26.038	189.2	308.3	0.614	6.14	0.013
氯乙烯	0.8942	62.499	259.8	429.7	0.605	5.603	0.78
乙醛	0.7646	44.054	293.6	461	0.637	5.573	1.24
二氯乙烷	1.238	98.96	356.6	561	0.636	5.37	0.8
水	0.9957	18.015	373.2	647.3	0.576	22.048	0.95

T_{br} — 正常沸点对比温度 $T_{br} = T_b / T_c$

塔顶、进料组成如表 6-2

表 6-2:

组分	乙炔	氯乙烯	乙醛	二氯乙烷	水
x_D	$7.8465 * 10^{-6}$	0.99994	$5.2146 * 10^{-5}$	0	0
x_F	$7.6 * 10^{-6}$	0.9784	$5.75 * 10^{-4}$	$5.382 * 10^{-3}$	0.0136

\bar{x}_i	7.723×10^{-6}	0.9892	3.136×10^{-4}	2.691×10^{-3}	0.0068
-------------	------------------------	--------	------------------------	------------------------	--------

液相密度: $\bar{\rho}_L = \sum_{i=1}^N \rho_i \bar{x}_i = 0.3475 \times 7.723 \times 10^{-6} + 0.8942 \times 0.9892 + 0.7646 \times$
 $3.136 \times 10^{-4} + 1.238 \times 2.691 \times 10^{-3} + 0.9957 \times 0.0068$
 $= 894.89 \text{ kg/m}^3$

平均分子量:

$$\bar{M} = \sum_{i=1}^N M_i \bar{x}_i = 26.038 \times 7.723 \times 10^{-6} + 62.499 \times 0.9892 + 44.054 \times 3.136 \times 10^{-4}$$

$$+ 98.96 \times 2.691 \times 10^{-3} + 18.015 \times 0.0068$$

$$= 62.23 \text{ kg/kmol}$$

平均压力: $\bar{P} = \frac{P_D + P_F}{2} = 4.5 \text{ atm} = 455.96 \text{ KPa}$

平均温度: $\bar{T} = \frac{T_D + T_F}{2} = 303.12 \text{ K}$

气相密度: $\bar{\rho}_V = \frac{\bar{P}\bar{M}}{RT} = \frac{455.95 \times 62.23}{8.314 \times 303.12} = 11.26 \text{ kg/m}^3$

气相流率: $V_1 = \frac{(R+1) \cdot D \cdot \bar{M}}{3600 \times \bar{\rho}_V} = \frac{(0.8388 + 1) \times 170 \times 62.23}{3600 \times 11.26} = 0.48 \text{ m}^3/\text{s}$

液相流率: $L_1 = \frac{R \cdot D \cdot \bar{M}}{3600 \times \bar{\rho}_L} = \frac{0.8388 \times 170 \times 62.23}{3600 \times 894.89} = 2.754 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$

全塔气速: $u = (\text{安全系数}) \times u_{\max}$

$$u_{\max} = C \sqrt{\frac{\bar{\rho}_L - \bar{\rho}_V}{\bar{\rho}_V}} \quad C = C_{20} \left(\frac{\sigma_m}{20}\right)^{0.2}$$

式中 C_{20} 可由史密斯关联图查得, 横坐标数值为 $\left(\frac{L}{V}\right) \left(\frac{\bar{\rho}_L}{\bar{\rho}_V}\right)^{0.5}$

取塔板间距 $H_T = 0.4 \text{ m}$, 取板上液层高度 $h_L = 0.07 \text{ m}$,

则 $H_L - h_L = 0.4 - 0.07 = 0.33 \text{ m}$

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。

如要下载或阅读全文，请访问：

<https://d.book118.com/328033065047006115>