R142b 裂解工艺条件优化

孙彦波 (中化蓝天氟材料有限公司 生产管理部, 浙江 绍兴 312300)

闫伟平 (浙江万特企业管理咨询有限公司, 浙江 绍兴 312000)

摘要: R142b 作为非常重要的化工产品, 具有非常广泛的应用范围。本文结合某企业对 R142b 进行裂解生产 VDF 单体的整个过程, 对 VDF 转化率、选择性和结焦的问题进行了一定的论述, 在此基础上, 结合具体的反应条件, 进一步分析反应温度、停留时间对裂解反应的影响和裂解管对反应转化率的影响, 进而有助于促进对 R142b 裂解工艺条件进行不断地优化, 从而为企业带来良好的经济效益。

关键词: R142b; 裂解; 优化

0 引言

R142b 作为重要的化工产品, 在制冷行业、树脂等领域中有着十分广泛的用途。我司 PVDF 树脂业务生产中, R142b 作为原料生产 VDF 单体。VDF 单体生产时需要 R142b 通过裂解炉经过裂解反应生成, 而反应温度、停留时间、裂解炉的形式都会对 R142b 裂解反应有着重大的影响。为提高 VDF 单体选择性转化率, 本研究从反应温度、停留时间、裂解炉的形式。

1 VDF 转化率、选择性和结焦的问题

数据整理发现, 目前我车间 R142b 裂解制备 VDF 反应存在一些问题。第一, VDF 的转化率不高, VDF 的转化率并不稳定, 而且转化率值主要集中在 70%~80% 之间, 而据相关文献 1, 2, 3, 4 报到, VDF 的转化率一般维持在 85% 以上, 最高可达 99%; 第二, 尽管 VDF 的选择性在 94.6%~98.4% 之间, 但由于 R142b 裂解制 VDF 反应为一级不可逆反应, 文献调研所得实验值大多数在 97% 以上, 故所得氟氯有机副产物较多, 不仅降低了 VDF 的产量, 也增加了后续分离的负担; 第三, 本车间 R142b 裂解制 VDF 产生了较多的焦炭, 不利于裂解管有效换热, 同时也增加了清焦周期, 降低设备的产能, 增加了人力、物力和财力的投入。

如何有效降低 R142b 裂解反应产生的焦炭、提高 VDF 的选择性和转化率, 成为本报告的研究重点。而影响 R142b 裂解反应的因素, 主要包括工艺技术、反应温度、停留时间、裂解反应管等, 以下将从这几个方面进行分析研究。

2 反应温度、停留时间对裂解反应的影响

由于 R142b 裂解反应为一级不可逆吸热反应, 理论上提高其裂解温度, 有利于反应生成 VDF, 但由于较高的温度容易引起结焦以及受反应裂解管材质的限制, 裂解温度不可能无限高, 因此, 反应温度和停留时间是获得 VDF 高转化率的关键因素。

在停留时间一定, 温度低于 680℃ 的条件下, VDF 转化率随着反应温度的提高而增大; 而在温度低于 680℃ 条件下, 反应温度恒定时, VDF 转化率随停留时间的增大而增大; 同时发现, 在温度高于 680℃ 时, 25s

的停留时间对应的转化率明显高于停留时间大于 25s 所对应的转化率, 说明裂解温度高时, 停留时间长会降低 VDF 的转化率, 可能是因为生成了其他副产物。在不同停留时间内, 随温度的提高, R142b 的转化率的增加值也各不相同, 在 25s 的停留时间内, VDF 的转化率增加值和选择性均为最大, 而停留时间为 70s 时, 转化率的增加值和选择性则最小, 同样说明了温度高时, 停留时间长不利于 VDF 的生成。

R142b 在固定接触时间时温度对热解转化率的影响

序号	标态下接触时间 (s)	温度 (°C)	转化率 (%)	转化率变化 Δc (%)	产物组成 (%)			VDF 选择性 (%)
					VDF	R142b	其他	
1	25	550	25.6		23.69	74.40	1.91	92.54
2	25	600	62.0		60.70	3.80	35.50	63.10
3	25	650	93.6		87.80	6.40	5.80	93.80
4	25	700	98.0	72.4	95.20	2.00	2.80	97.14
5	40	550	32.0		31.20	68.00	0.80	97.50
6	40	600	75.3		70.11	24.70	5.19	93.11
7	40	650	93.5		88.00	6.50	5.50	94.12
8	40	700	97.5	65.5	92.80	2.50	4.70	95.18
9	50	550	35.2		31.20	64.80	4.00	88.64
10	50	600	78.5		74.20	21.50	4.30	94.52
11	50	650	94.2		90.10	5.80	4.10	95.65

12	50	700	97.5	62.3	92.80	2.80	4.40	95.47
13	70	550	37.8		32.2	62.2	5.6	85.19
14	70	600	84.0		76.2	16.0	7.8	90.71
15	70	650	95.0		89.0	4.2	6.8	92.90
16	70	700	97.5	59.7	92.0	2.5	5.5	94.36

研究发现,当温度低于600℃时反应速率明显不大,而当温度超过700℃以上时,该反应在脱氯化氢的同时,伴随着许多副反应,而当温度高达800℃以上时,则发生歧化反应,生成碳化物及积碳,影响生产周期;据尹程达的研究报道,当裂解温度超过730℃左右时,就开始检测到少量的三氟乙烷(R143a)以及少量的多氯化物,并且在反应之后,热电偶套管镍管变得柔软,而从上海三爱富裂解得出的结果主要检测出的副产物为氟氯乙烯,从而确定裂解管的反应温度应在730℃以下。

据朱顺根在“1-氯-1,1-二氟乙烷热解反应的动力学特征和热解方法”中讲到,随着接触时间的增加,副产物的生成量也增加,当温度超过700℃,接触时间超过70s时,副产物VF、R143a、CHF₂CH=CF₂和CF₂CF=CF₂明显增加;晨光化工研究院在“二氟一氯乙烷裂解生产偏氟乙烯的方法”这一专利中,使用的裂解温度为600~850℃,而停留时间则控制在0.01~0.3s,同时研究发现反应温度越高,停留时间越短;如出口温度为780℃,则停留时间则为0.02s;若出口温度为680℃,则停留时间则需0.1s;袁劲松在“甲基氯仿制备偏氟乙烯工艺研究”中得出,最佳的反应温度为760~780℃,最佳停留时间则为2.0~2.5s;而尹程达在其毕业论文“二氟一氯乙烷裂解支取偏氟乙烯反应规律研究”一文中,在进行实验设计时所采用的停留时间即为三爱富公司在730℃左右裂解温度下的停留时间(1.3s)为参考。这充分说明了高温条件下较短的停留时间有利于VDF转化率和选择性的提高。

3 裂解管对反应转化率的影响

据尹程达对上海三爱富管径为42mm的裂解管反应器的数学模拟,得出的VDF和R142b含量随管长变化的关系曲线,在开始的5m范围内,R142b几乎没有发生裂解反应,也就是说这段主要起到预热反应气体的作用,从而使得VDF的转化率比较低。下表为裂解管变径的分析,裂解反应时,反应前期管径变小;转化率较低,导致管内流体体积变化并不显著,由管径变小而产生的压力降效果不明显,并未对平均烃分压造成影响;此时裂变反应原料正处于升温状态,需吸收带量热,而管径变小可满足反应热强度要求;二次反应尚未发生,不致结焦。随着裂解反应的进行,管径逐渐变大;由于

反应前期但进入裂解反应后期时,反应转化率增高,管内流体体积增大,并导致压力降效果逐渐提高,此时应选用大管径裂解管;在反应后期,大管径对换热影响不显著,因此热强度要求不高,大管径可满足反应要求;随着二次反应的发生易出现结焦现象,可延长操作周期,当裂变反应进入后期时,应注意解决结焦现象,并注意压力降,防止其过大,因此为缓解反应后期矛盾,应选用大管径。

裂解管变径的分析

项目	反应前期	反应后期
管径	变小	变大
压力降	前期转化率较低,管内流体体积增大不多,以直线速度增大不多,管径小引起的压力降不严重,不致严重影响平均烃分压。	此时转化率较大,管内流体体积和线速度增大都较多,管径小引起的压力降严重,宜采用大管径。
热强度	此时原料主要还在升温,转化率增长较快,需要大量吸热,小管径可是比表面积增大,满足此要求。	此时转化率已经较高,增长幅度不大,对传热要求不高,大管径(比传热面积小),对换热影响不显著。
结焦趋势	转化率较低,二次反应尚不致发生,不致结焦,允许管径小些	转化率较高,二次反应已经在发生,结焦可能性大,较大管径可延长操作周期。
主要矛盾	加大热强度是主要矛盾,压降和结焦是次要矛盾,故管径小是可以的	避免压降过大,防止结焦延长操作周期是主要矛盾,传热是次要矛盾,故用大管径。

4 结语

研究发现,从电加热器进入裂解管的气体,在裂解管第一段的温度(734℃左右)比预定的温度低了40~50℃,这可能是裂解气在该段进行预热,而较少发生裂解反应的缘故,这和乙烷裂解制取乙烯的裂解现象近似,为解决裂变反应前后矛盾,可以考虑采用变径管。

参考文献:

- [1] 朱顺根. 1-氯-1,1-二氟乙烷热解反应的动力学特征和热解方法 [J]. 有机氟工业, 2004(02):30-43.
- [2] 尹程达. 二氟一氯乙烷裂解制取偏氟乙烯反应规律研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2013.
- [3] 张在利. 二氟一氯乙烷裂解生产偏氟乙烯的方法: 中国, CN01133746.X[P]. 2003-07-09.
- [4] 袁劲松, 张在利. 甲基氯仿制备偏氟乙烯的工艺研究 [J]. 华东船舶工业学院学报, 1999(06):51-54.