

# 粗硝基苯破乳除酸工业应用研究

于品华\*

(中石化南京化工研究院有限公司, 江苏 南京 210048)

**摘要:**针对粗硝基苯乳化成酸现状,开发了适用于工业应用的强化酸烃分离装置,研究了破乳分相机理,总脱酸率达到 85%。在实验室研究的基础上,设计并建成 14 m<sup>3</sup>/h 工业规模的强化分离工业装置。工业装置运行结果表明,强化分离设备建成投用后,总脱酸率达 62% 以上,脱酸效果显著。装置运行 2 个月后,稀碱月平均消耗量由 0.85 m<sup>3</sup>/h 下降至 0.25 m<sup>3</sup>/h,碱耗降低了 70%,废水中硫酸钠含量降低了 43%,具有可观的经济效益和社会效益。

**关键词:**粗硝基苯;破乳;硫酸;工业应用

**中图分类号:**TQ028

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2026)S1-0330-05

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S1.056

## Industrial application research on crude nitrobenzene demulsification and acid removal

YU Pin-hua\*

(Sinopec Research Institute of Nanjing Chemical Industry Co., Ltd., Nanjing 210048, China)

**Abstract:** Regarding the problem of emulsified acid in crude nitrobenzene, an intensified acid-hydrocarbon separation device was developed and total acid removal ratio reached 85%. The mechanism of demulsification and phase separation was studied. Based on laboratory research, a 14 m<sup>3</sup>/h industrial-scale intensified separation device was designed and constructed. Operation results of the industrial device demonstrated that the total acid removal ratio exceeded 62%, showing significant improvement. After two months of operation, the average consumption of dilute alkali decreased from 0.85 m<sup>3</sup>/h to 0.25 m<sup>3</sup>/h, reducing alkali consumption by 70%. Additionally, the sodium sulfate content in wastewater was reduced by 43%, yielding remarkable economic and social benefits.

**Key words:** crude nitrobenzene; demulsification; sulfuric acid; industrial application

工业硝基苯是以苯和硝酸为原料,硫酸为催化剂,在一定条件下反应制得<sup>[1-2]</sup>。硝基苯生产早期采用的是混酸间歇硝化法,随着市场对苯胺需求量的迅速增长,20 世纪 60 年代后,釜式串联、管式、环式或泵式循环等连续硝化工艺和绝热硝化法相继出现并得到应用,这些都为非均相混酸硝化工艺。硝基苯生产工艺主要包括反应、洗涤提纯及废酸提浓 3 部分<sup>[3-5]</sup>。

对于硝化工艺中的洗涤提纯部分,首先需要对待反应后的混合液进行相分离,主要采用沉降或聚结分离的方式进行,而后对分离出的粗硝基苯进行碱水洗,主要采用搅拌釜或静态混合器进行<sup>[6-7]</sup>。这种洗涤提纯的工艺流程存在以下问题:①在粗硝基苯的分离过程中,由于游离酸与粗硝基苯分离不完全导致后续硝基苯中带酸较多,大幅提高了碱洗过程中的碱耗;②由于酸分离不完全导致中和用碱量上升,含盐废水产生量大,产生大量难降解硝基苯废水,导致三废处理成本升高。如中石化某公司硝基

苯装置在实际生产过程中,存在硝化反应投料波动、酸油分离不彻底造成酸性硝基苯中带酸多,碱洗过程中酸性硝基苯与碱液混合效果差造成碱洗效果差,来料 pH 波动较大的问题,导致硝基苯装置液碱消耗量远大于理论值。

聚结法是聚结及相应的沉降过程的总称,处理对象主要是水中的分散油和乳化油(或油中水)<sup>[8-9]</sup>。该法利用油、水两相对聚结材料亲和力相差悬殊的特性,油滴被聚结材料捕获而滞留于材料表面和空隙内形成油膜,油膜增大到一定厚度时,在水力和浮力的作用下油膜脱落成较大的油滴。聚结后粒径较大的油滴则易于从水中被分离。聚结法无需外加化学药剂,无二次污染,经过聚结处理的废水,含油量及油水性质并无变化,只是更容易用重力分离法将油除去<sup>[10-11]</sup>。此法具有设备占地面积小、基建费用低等优势,其关键是聚结介质的选择及控制参数的优化。

本研究针对硝基苯生产过程中存在的酸烃分离

收稿日期:2025-12-22;修回日期:2026-03-16

基金项目:中国石化集团科技开发计划项目(418016-4)

作者简介:于品华(1985-),男,博士,高级工程师,研究方向为有机化工与分离过程强化,通讯联系人,yuph20.nhgs@sinopec.com。

的难题,研究了酸烃破乳相原理及聚结机理,采用不同型式的聚结分离材料搭建了 100 L/h 的放大实验装置并开展破乳除酸实验,基于放大实验结果,设计并建成 14 m<sup>3</sup>/h 破乳除酸装置,在中石化某硝基苯装置开车成功,基于工业运行结果对未来该技术在精细化工领域的应用进行了展望。

## 1 实验部分

### 1.1 聚结分离技术原理

聚结法是聚结及相应沉降过程的总称,处理对象主要是水中的分散油和乳化油。该法利用油、水两相对聚结材料亲和力和相差悬殊的特性,用聚结材料将油滴捕获而滞留于材料表面和空隙内形成油膜,当油膜增大到一定厚度时,在水力和浮力的作用下油膜脱落成较大的油滴。经过聚结处理的废水,含油量及油水质性并无变化,聚结后粒径较大的油滴易于用重力分离法从水中分离。

油滴在水中(或水在油中)的存在形态按粒径大小可分为游离态( $\geq 100 \mu\text{m}$ )、分散态( $10 \sim 100 \mu\text{m}$ )、乳化态( $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ )和溶解态( $\leq 0.1 \mu\text{m}$ )。通常根据所处理油滴的形态不同,采用不同的除油技术,其中较为经济有效的物理法分离技术为:①游离态,重力沉降分离;②分散态,旋流分离、API/CPI/PPI;③乳化态,气浮分离、聚结分离;④溶解态,吸附分离、膜分离。

重力沉降分离法能去除粒径 100  $\mu\text{m}$  以上的游离态浮油,且装置及操作简单,应用广泛,辅助以其他分离方法进行处理可满足大多含油废水预处理的要求;旋流除油一般适用于粒径 15  $\mu\text{m}$  以上油滴的快速分离,但对乳化态油滴无分离作用;气浮法可用于去除乳化态油滴,但气浮分离通常需要配合化学药剂才能取得较好的分离效果,药耗物耗高,浮渣和 VOCs 产量大;聚结分离在含油废水预处理方面应用广泛,核心是各种不同型式的聚结介质,主要针对分散态和乳化态油滴的高效聚结分离,主要优势在于不添加化学药剂,操作简单,适应性强,除油除悬浮物精度高,运行成本低,使用周期长。溶解态油的含量一般较低,在含油废水的预处理中可不予考虑。

本研究采用以多介质颗粒(MPE)和组合纤维(CFC)为核心的强化分离设备,满足酸烃分离除油除悬浮物净化的需要。颗粒/纤维的聚结过滤示意见图 1。

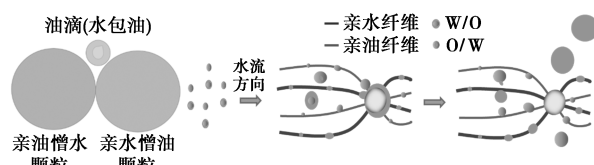


图 1 颗粒/纤维的聚结过滤示意

### 1.2 实验装置及设备

搭建了进料流量为 100 L/h 强化分离放大试验装置开展实验室研究,考察聚结分离对硝基苯反应液夹带酸的脱除效果。试验装置由三级聚结分离器组成,包括一级颗粒(MPE)聚结分离器、二级纤维(CFC)聚结分离器及三级深度聚结分离器。

实验室研究主要设备见表 1。

表 1 实验室研究主要设备

序号	设备名称	规格参数及数量
1	MPE 分离器	$p=0 \sim 1 \text{ MPa}$ , $V=12 \text{ L}$ , $Q=100 \text{ L/h}$ , 304 不锈钢材质, 罐体内置颗粒聚结填料, 1 套
2	CFC 分离器	$p=0 \sim 1 \text{ MPa}$ , $V=1.5 \text{ L}$ , $Q=300 \text{ L/h}$ , 304 不锈钢材质, 罐体内置纤维聚结填料, 1 套
3	波纹板分离器	$p=0 \sim 1 \text{ MPa}$ , $V=1.5 \text{ L}$ , $Q=300 \text{ L/h}$ , 304 不锈钢材质, 罐体内置波纹板聚结填料, 1 套
4	产品储罐	25 L 塑料桶, 1 个
5	进料泵	流量 0~600 L/h, 采用变频防爆电机, 1 台
6	压缩机	排气压力 0.7 MPa, $V=30 \text{ L}$ , 采用变频防爆电机, 1 台
7	设备框架	框架螺栓连接, 1 套

### 1.3 放大试验流程

试验物料酸性硝基苯取自硝基苯生产装置。试验过程中采用齿轮泵以 100 L/h 的流量将酸性硝基苯依次打入三级聚结分离设备内进行处理。硝基苯强化分离试验流程见图 2。

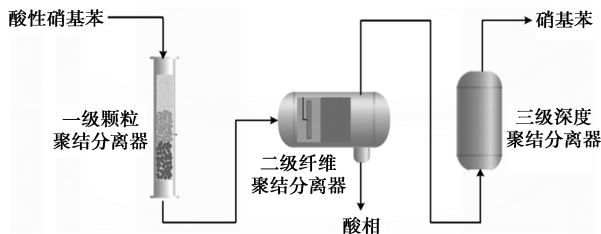


图 2 硝基苯强化分离试验流程

### 1.4 工业装置的设计

MPE+CFC 聚结分离器工艺工业装置流程见图 3,其中实线代表正常运行流程,虚线代表 MPE 分离器反洗流程。

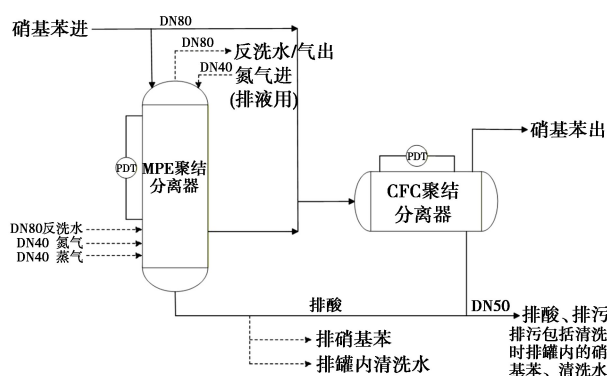


图 3 MPE+CFC 聚结分离器工艺工业装置流程

当聚结分离器正常运行时,含酸烃中的酸滴在聚结床中聚结长大,然后随着物料流动进入下层强化沉降模块,长大后的酸滴由于存在密度差会沉降到底部,在聚结分离器底部形成酸区,而分离后的烃则从上部烃相出口去下一级碱洗混合器。

## 2 结果与讨论

### 2.1 放大实验

在 100 L/h 的流量下,将试验原料酸性硝基苯经过三级过滤,观察样品的浑浊度变化;采用电位滴定法对强化分离器前后物料中的酸含量进行测定,采用酸碱滴定法对强化混合碱洗前后物料中的酸含量进行测定,考察强化分离器的混合与分离效果,如图 4、图 5 所示。

如图 4、图 5 所示,装置采用的三级强化分离:颗粒聚结分离器(MPE)+一级纤维聚结分离器

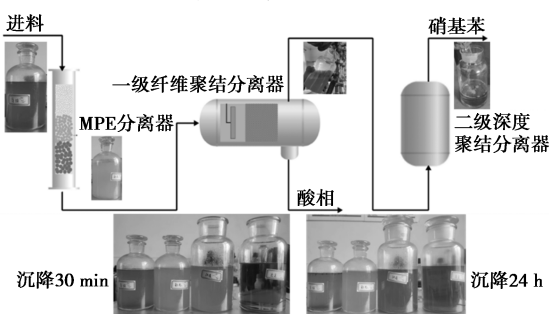
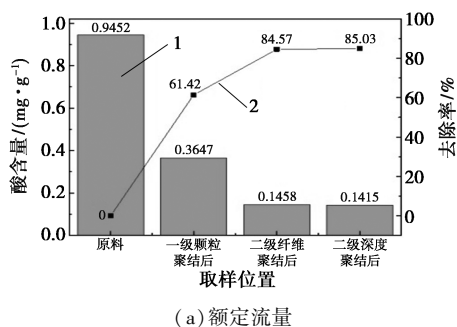
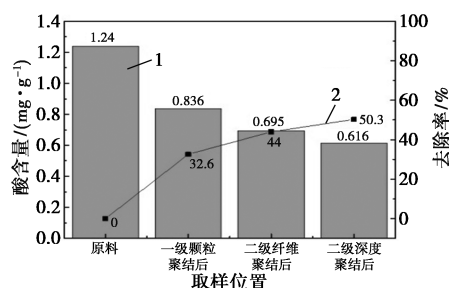


图 4 硝基苯强化分离示意图及分离效果图



(a) 额定流量



(b) 波动流量(150%)

1—酸含量;2—去除率

图 5 硝基苯强化分离脱酸效果

(CFC)+二级深度聚结分离器,经三级分离后可得澄清透明硝基苯样品。经分析,MPE 处理后脱酸率约 61.4%,CFC 处理后脱酸率约 85%,酸烃强化分离效果良好。试验还验证了进料流量产生波动后(达到额定流量的 150%),脱酸效率有所下降,但经 MPE 和 CFC 处理后样品脱酸率仍达到 32.6%和 43.9%,装置整体压降在试验过程中始终保持在 0.15 MPa 以下。

### 2.2 工业装置运行分析

在 100 L/h 放大实验数据的基础上,在中石化某公司 1<sup>#</sup>硝化装置建成工业装置,设计处理规模为 14 m<sup>3</sup>/h。

聚结分离器设计为两级串联,一级 MPE 聚结分离器、二级 CFC 聚结分离器,正常运行时 2 个分离器串联,MPE 分离器反洗时,单独运行 CFC 分离器。聚结分离器处理量为 14 m<sup>3</sup>/h,含酸烃依次进入到 MPE、CFC 聚结分离器中,经过聚结分离后,乳化态的含酸烃被破乳分离,聚结长大,随着烃类进入强化沉降模块后,沉积至下层,分离后的烃从聚结分离器出口排出,通过酸包上的玻璃板液位计观测分离出的酸的液位,并手动排酸。

#### 2.2.1 硫酸脱除率变化

自强化分离设备投用后,对强化分离前后的酸性硝基苯进行取样分析,紧密跟踪设备运行情况。强化分离设备连续运行 1 个月以上,状态良好,系统压差没有明显增加,MPE 聚结分离器不需进行反洗操作。每个班次 MPE 聚结分离器排酸 3 次,分酸罐每天打酸 1 次,每天分离出  $w(\text{H}_2\text{SO}_4)$  68%~70% 的硫酸约 2 m<sup>3</sup>。装置运行 12 d 后,CFC 聚结分离器底部集酸罐产生了液位;装置运行 15 d 后,CFC 聚结分离器也开始排酸,说明经 MPE 聚结分离器分离后,CFC 聚结分离器仍具有进一步的分酸效果。2 套聚结分离器组合可保证硝基苯装置脱酸效果稳定

可靠,酸性硝基苯中酸含量及强化分离脱酸率分别如图6、图7所示。

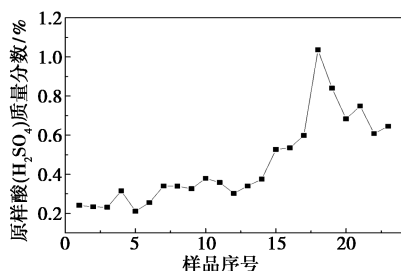
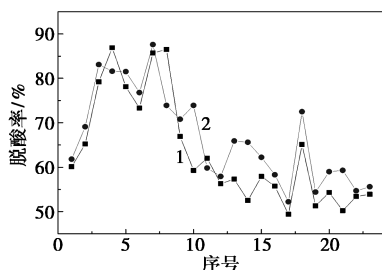


图6 酸性硝基苯中酸含量变化情况



1—MPE 脱酸率;2—MPE+CFC 脱酸率

图7 脱酸率变化情况

由图6、图7可以看出,硝基苯装置的酸性硝基苯夹带酸含量在0.15%~1.06%范围内波动,平均值为0.43%,2024年1月16日后酸含量均高于0.3%,与装置调整工艺参数相吻合。MPE聚结分离器脱酸率在43.3%~86.5%,平均值为59.9%;样品经CFC聚结分离后总脱酸率在54.2%~87.6%,平均值为62.9%。由此可见,该装置具有良好的脱酸效果。

### 2.2.2 装置中和用稀碱量变化

苯胺联合装置1#硝基苯装置所用的中和碱质量分数为13.7%,来自3#硝基苯装置配碱罐,采用 $w(\text{NaOH})$  32%的烧碱用水稀释配制成 $w(\text{NaOH})$  13.7%的稀碱,供2套装置硝基苯中和使用。1#硝基苯装置用于硝基苯中和的 $w(\text{NaOH})$  13.7%稀碱流量变化情况见图8。

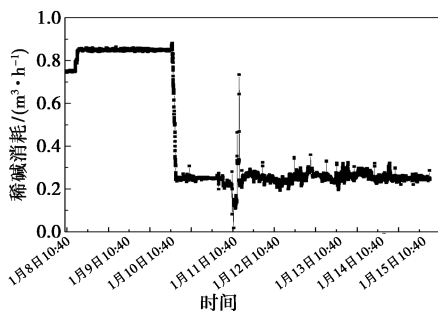


图8 1#硝基苯装置 $w(\text{NaOH})$  13.7%稀碱流量变化情况

由图8可以看出,自2024年1月10日强化分离装置开车以来,1#硝基苯装置的稀碱用量明显下降,由原来的0.80~0.85 m<sup>3</sup>/h下降至0.25 m<sup>3</sup>/h,期间曾一度降至0.19 m<sup>3</sup>/h,后期由于带酸量上升,稀碱用量维持在0.25~0.30 m<sup>3</sup>/h,稀碱用量减少0.55~0.60 m<sup>3</sup>/h,合计633~691 kg/h,稀碱用量下降了65%~70%。

### 2.2.3 废酸中有机物含量的变化

取MPE分离器和CFC分离器排出的废酸样品,采用二氯甲烷萃取后进行气相色谱分析,同时对萃取分离器分离出的废酸进行分析对比,结果见表2。

表2 硝基苯废酸中有机物含量

样品名称	苯质量浓度/ (mg·L <sup>-1</sup> )	硝基苯质量浓度/ (mg·L <sup>-1</sup> )
1#强化分离酸	1	10408
2#强化分离酸	86	12490
3#强化分离酸	未检出	11534
4#强化分离酸	未检出	11112
硝基苯萃取分离酸	4646	13040
硝基苯浓缩酸	232	362

由表2可以看出,强化分离出的酸中有机物含量较萃取分离出的废酸有机物含量略低,可以与萃取分离出的废酸一并送往废酸浓缩单元。

### 2.2.4 废水中硫酸盐含量及TDS变化

采用聚结分离技术后,酸性硝基苯带酸量下降,中和耗碱量下降,对应碱水洗中所生成的硫酸盐及水中溶解物(TDS)含量大幅降低。由于1#硝基苯装置碱水洗及废水汽提处理系统中残留有含酚高盐废水,硝基苯废水中的盐含量将呈逐步下降的趋势。

对1#硝基苯装置废水和3#硝基苯装置废水分别采用离子色谱仪、TDS测试仪测定硫酸盐和TDS含量,结果见表3。

表3 硝基苯废水分析数据

取样时间	样品来源	$C(\text{SO}_4^{2-})$ / (mg·L <sup>-1</sup> )	TDS/ (mg·L <sup>-1</sup> )
强化分离装置投用前	1#硝基苯装置	7940	25800
强化分离装置投用后	1#硝基苯装置	4740	11200

由表3可见,强化分离装置投用前后,1#硝基苯装置废水的 $C(\text{SO}_4^{2-})$ 由7970 mg/L降至4740 mg/L,

下降了 40.5%; TDS 由 25 800 mg/L 降至 11 200 mg/L, 下降了 56.6%。由此说明, 酸性硝基苯中酸含量降低后, 后续中和、水洗工序产生的废水中盐含量随之下降, 可降低废水产生量和废水处理成本。

### 3 结论与展望

针对苯硝化制硝基苯生产工艺过程, 在粗硝基苯洗涤提纯工序中存在严重乳化导致酸油分离不充分的难题, 基于聚结与沉降机理, 采用以多介质颗粒 (MPE) 和组合纤维 (CFC) 为核心的强化分离设备开展了 100 L/h 的放大实验, 总脱酸率达到 85%。以放大数据为基础, 设计了以一级颗粒 (MPE) 聚结分离器和二级纤维 (CFC) 聚结分离器为核心设备的强化分离装置并在中石化某硝基苯装置建成投用, 运行结果表明, 两级过滤后脱酸率达到 62.9%, 中和稀碱用量下降 65%~70%, 分离后废酸中有机物不高于硝化反应产物中有机物含量, 硫酸根含量和 TDS 含量分别下降 40.5% 和 56.6%。

针对精细化工生产中存在的酸烃、油水分离难题, 本研究采用的强化分离技术具有普适性, 对于以乳化态、游离态存在的油水两相, 在现有静置分离设备停留时间不足、设备占地面积需进一步压缩的条件下, 通过多介质颗粒和/或组合纤维填料的驱动, 可以采用小设备强化油水分离效果, 对于产品物耗

能耗的降低、三废减量化均具有明显效果, 应用场景可进一步拓展。

### 参考文献

- [1] 娄哲翔. 硝基苯生产工艺方案的选择[J]. 宁波化工, 2012, (2): 31-32.
- [2] 李正启, 岑颖. 硝基苯生产技术的改进[J]. 化学工程, 2010, 38(11): 101-102.
- [3] 赵红林, 田先国. 硝基苯生产工艺评述与技术进展[J]. 化学工业与工程技术, 2003, 24(5): 37-40.
- [4] 陆洋, 李艳杰, 牛桂英, 等. 一种低碱耗、低钠盐残留的硝基苯洗涤方法: CN 117843490A[P]. 2024-04-09.
- [5] 丁红霞, 李玉杰, 谭彦衍, 等. 一种硝基苯洗涤、分离系统: CN 103664629B[P]. 2015-08-12.
- [6] 吴剑华, 王文江, 郭瓦力. 硝基苯洗涤生产装置和洗涤生产方法: CN 1757630A[P]. 2006-04-12.
- [7] 姜新亮. 硝基苯生产中的乳化现象与预防措施[J]. 河北化工, 2009, 32(4): 52-54.
- [8] 朱华瞳, 金汉强, 薛峰, 等. 硝基苯乳液破乳分离技术研究[J]. 现代化工, 2023, 43(9): 145-149.
- [9] 郑林涛, 王瑞芳, 周明, 等. 油水分离用超疏水材料的研究进展[J]. 油田化学, 2024, (4): 749-757.
- [10] 王志山, 杨晓勇, 庞富龙, 等. 一种对硫酸烷基化反应流出物进行酸烃分离的装置和方法: CN 106110710B[P]. 2016-11-16.
- [11] 杨强, 卢浩, 李裕东, 等. 聚结分离技术在含油无水处理中的应用研究进展[J]. 环境工程学报, 2021, 15(3): 767-781. ■

## 中国石化 20 万 t/a 异壬醇开车成功

近日, 中石化宁波镇海炼化镇海基地二期 20 万 t/a 异壬醇装置顺利产出合格的异壬醇产品, 产品纯度均达 99.5% 以上, 标志着该装置投料试车一次成功, 它是目前国内规模最大的异壬醇生产装置。

异壬醇是性能优异的环保增塑剂的核心原料, 主要用于生产邻苯二甲酸二异壬酯 (DINP) 和环己烷二甲酸二异壬酯 (DINCH) 等高端增塑剂, 与传统辛醇基增塑剂相比, 其制品具备更优的环保与安全特性, 广泛应用于汽车内饰、建材、电线电缆等聚氯乙烯 (PVC) 制

品领域。

该装置的顺利投产, 将有力填补国内高端高碳增塑剂醇的产能缺口, 对提升我国 C<sub>4</sub> 产业链竞争力, 推动化工产品结构绿色化、高端化具有重要意义。

该装置于 2026 年 1 月机械竣工, 之后转入投料试车阶段, 开工期间, 装置团队统筹推进, 各专业紧密协作, 先后完成气密吹扫、催化剂处理、原料引入、系统循环建立、中间产品调试等关键步骤, 最终实现全流程平稳贯通、一次开车成功。 (中国石化报)