

五氯丙烷精制过程的模拟分析

史志强*

(北洋国家精馏技术工程发展有限公司,天津300072)

摘要:应用 Aspen Plus 模拟软件,对粗五氯丙烷物系进行了精馏分离工艺设计和模拟计算,优化得到了各塔的回流比,理论板数等操作参数。采用 RadFrac 严格模型对精馏塔进行了计算,并就相关工艺参数进行了灵敏度分析。结果表明,精馏后五氯丙烷质量分数达到 99.5%,回收率达到 99.0% 以上,满足分离工艺要求。

关键词:1,1,1,3,3-五氯丙烷;连续精馏;模拟

中图分类号:TQ45

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)12-0135-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2015.12.036

Simulation analysis of purification process of pentachloropropane

SHI Zhi-qiang*

(Peiyang National Distillation Technology Corporation Limited Co., Tianjin 300072, China)

Abstract: The design and simulation for distillation process of crude pentachloropropane system are carried out by using Aspen Plus software. The optimal operation parameters such as the reflux ratio and theoretical stages are obtained. The rigorous module of RadFrac is applied to validate this process. The sensitivity of the related operation parameters is also analyzed. The results show that the mass fraction of pentachloropropane can achieve 99.5% and the recovery rate can also be above 99.0%, which meet the requirement of separation process.

Key words: 1,1,1,3,3-pentachloropropane; continuous distillation; simulation

1,1,1,3,3-五氯丙烷(HCC-240fa),化学分子式 $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2$, CAS 号 23153-23-3,分子质量 216.5 g/mol,沸点 179.0°C,闪点 $(69.2 \pm 15.8)^\circ\text{C}$,密度 1.574 g/mL,无色透明液体。HCC-240fa 是一种重要的精细化工产品,是生产用来代替氯氟烃类产品(CFC)和氢氯氟烃类产品(HCFC)的重要原料,是合成 1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)的重要中间体。HFC-245fa 的 ODP 为零,具有低 GWP 值(GWP 值为 820),由于具有优良的物化性能,被公认为是 HCFC-141b 的理想替代品,可以代替 HCFC-141b 作为硬性聚氨酯材料的发泡剂^[1-3],HFC-245fa 在制冷行业中可用于制备冷冻剂,HFC-245fa 与醇类的混合物可以制备清洁剂,HFC-245fa 与环氧乙烷的混合物可以制备气体灭菌剂,HFC-245fa 与氯代烯烃的混合物可用于氧气系统的气相脱脂清洗。HFC-245fa 还可用于制备灭火剂、气雾剂、膨胀剂、萃取剂、磨料剂、导热介质、气电介质、聚合介质、无菌载体和粒子输送载体等^[4-7]。HFC-245fa 脱氟化氢可制得 1,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234ze),HFO-1234ze 具有低 GWP 值,被认为具有潜力代替 HFC-134a,可以作为发泡剂、制冷剂和气

溶胶推进剂等行业良好的替代品。

1 粗五氯丙烷分离流程

1.1 原料组成

粗五氯丙烷原料组成见表 1。

表 1 粗五氯丙烷原料组成

组分	质量分数
1,2,2,3-四氯丙烷	55.00
1,1,1,3,3-五氯丙烷	41.70
2,3-二氯丙烯	0.50
1,2,3-三氯丙烯	1.30
1,1,2,2,3,3-六氯丙烷	1.50
合计	100.00

注:总处理量 3 550.00 kg/h。

1.2 分离要求

分离要求:五氯丙烷质量分数 > 99.5%,六氯丙烷中五氯丙烷质量分数 < 4%,回收率 > 99.0%。

1.3 分离流程设计

根据组分相对挥发度的不同,以及将各组分逐

个从塔顶馏出的经验规则,采用 3 个精馏塔来实现粗五氯丙烷精制过程。流程如图 1 所示。

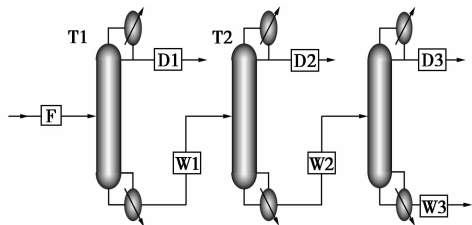


图 1 粗五氯丙烷精馏分离工艺流程图

T1 塔选择四氯丙烷和五氯丙烷为轻、重关键组分,以四氯丙烷为主的轻组分 D1 主要从塔顶采出,其余重组分 W1 进入 T2 塔。

T2 塔选择过渡组分和五氯丙烷为轻、重关键组分,过渡组分 D2 从塔顶采出,以五氯丙烷为主的重组分 W2 进入 T3 塔。

T3 塔选择五氯丙烷和六氯丙烷为轻、重关键组分,要求塔顶 D3 中五氯丙烷质量分数 > 99.5%,以六氯丙烷为主的重组分 W3 从塔底排出。

2 模拟计算及结果

2.1 物性方法选择

物性方法和物性数据的选择直接影响计算结果的准确度,是流程模拟成功的关键。Aspen Plus 软件提供了几十种汽-液或液-液相平衡计算方法和多种传递性质方法供选择,对于各种物性体系均有相应的计算模型。本研究物系为非理想极性物系,使用活度系数模型能很好地模拟非理想极性体系的气液平衡、气液液平衡和液液平衡。

由于 NRTL 模型在二元和多元体系的气液平衡和液液平衡方面具有较好的准确性和优势,故本模拟采用 NRTL 模型^[8]。

2.2 模拟条件

T1 塔采用全凝器,进料量为 3 550 kg/h,进料温度 25℃,进料压力 200 kPa,塔顶操作压力为 8 kPa (绝压);T2 塔和 T3 塔均采用全凝器,塔顶操作压力均为 8 kPa (绝压)。

2.3 严格法计算和灵敏度分析

对于非理想多组分混合物,需要利用严格法模型 RadFrac 进行严格的模拟计算,通过调整回流比、理论板数和进料位置等,使塔顶、塔釜的组成达到设计要求。

达到设计的分离要求后,再对结果进行优化设计,通过 Aspen Plus 中的灵敏度分析 (sensitivity

analysis) 功能,分别分析回流比、理论板数和馏出量与物流组成之间的关系。

五氯丙烷精制塔 T3 是精馏工艺中重要的分离塔,本文中以该塔为例进行灵敏度分析和操作参数选择。

从图 2 可以看出,随着理论塔板数的增加,塔底五氯丙烷的质量分数呈减少趋势,当理论板数达到 30 块时,塔底五氯丙烷质量分数 < 4%,满足分离要求。之后塔板数再增加,塔底五氯丙烷的质量分数变化幅度不大,故取理论板数为 30 块。

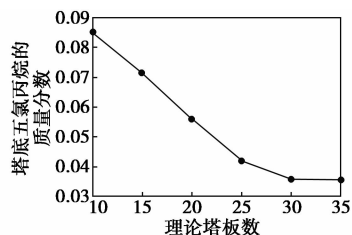


图 2 理论塔板数与塔底五氯丙烷质量分数的关系

从图 3 可以看出,随着回流比的增加,塔釜五氯丙烷的质量分数呈减少趋势,当回流比达到 1 时,塔底五氯丙烷质量分数满足分离要求,之后回流比再增大,塔底五氯丙烷的质量分数变化幅度不大,故取回流比为 1。

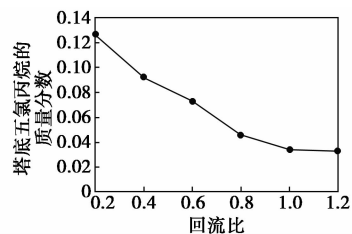
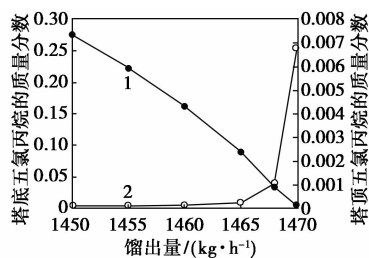


图 3 回流比与塔底五氯丙烷质量分数的关系

从图 4 可以看出,随着馏出量的增加,塔底五氯丙烷质量分数减少而塔顶六氯丙烷质量分数增加,为了保证塔底五氯丙烷质量分数满足分离要求,将馏出量定为 1 468 kg/h。



质量分数:1—塔底五氯丙烷;2—塔顶六氯丙烷

图 4 馏出量与五氯丙烷、六氯丙烷质量分数的关系

3 流程的计算机模拟结果

通过严格法计算和灵敏度分析,根据各塔优化

的理论板数和回流比操作参数得到了精馏分离系统各塔相关物料流量、温度、压力和各组分的质量分数等参数,结果见表2。

表2 粗五氯丙烷精馏分离系统各塔相关物料模拟计算结果

	F	D1	W1	D2	W2	D3	W3
质量流量/(kg·h ⁻¹)	3550.000	2001.000	1549.000	25.500	1523.500	1468.000	55.500
温度/°C	25.0	81.7	130.4	91.1	130.8	107.6	156.3
压力/kPa	400.0	8.0	18.0	8.0	18.0	8.0	18.0
质量分数							
1,2,2,3-四氯丙烷	0.005000	0.008871	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
1,1,1,3,3-五氯丙烷	0.013000	0.023063	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
2,3-二氯丙烯	0.550000	0.968048	0.009965	0.602703	0.000044	0.000045	0.000000
1,2,3-三氯丙烯	0.417000	0.000018	0.955658	0.397297	0.965004	0.999955	0.035000
1,1,2,2,3,3-六氯丙烷	0.015000	0.000000	0.034377	0.000000	0.034952	0.000000	0.965000

4 结论

(1)根据粗五氯丙烷中各组分的特性,设计了三塔精馏系统制取精五氯丙烷的工艺流程,精制后五氯丙烷的质量分数及回收率均满足分离要求。

(2)应用化工模拟软件 Aspen Plus 对粗五氯丙烷分离系统进行了模拟计算,得到了各塔理论板数、回流比和馏出量等设计参数。

(3)对五氯丙烷精制塔 T3 进行了灵敏度分析,确定了该塔的理论板数为 30 块,回流比为 1,并得到了相关物流的流量、温度、压力和各组分的质量分数等理论数据。

参考文献

[1] 浙江三美化工股份有限公司.一种合成 1,1,1,3,3-五氯丙烷的

制备方法:CN,101544535A[P].2009-03-30.

[2] 刘毓林,徐卫国,张勇耀,等.1,1,1,3,3-五氯丙烷的连续制备[J].有机氟工业,2012,(4):26-28.

[3] 蒋世亮.HFC-245fa 替代 HCFC 和 CFC 的新型发泡剂[J].家用电器科技,2002,(1):54-57.

[4] 秦桑路,曹霞.霍尼韦尔 Enovate-245fa 发泡剂的性能与应用[J].制冷技术,2009,(4):6-10.

[5] 黄雪梅.第三代发泡剂应用于聚氨酯泡沫塑料的研究[J].化工新型材料,1999,27(4):32-34.

[6] 张波,李秀娟,张建君.1,1,1,3,3-五氯丙烷的应用研究现状[J].化工生产与技术,2008,15(5):4-6.

[7] 蒋琦.1,1,1,3,3-五氟丙烷的研究与应用[J].化工生产与技术,2002,9(6):4-6.

[8] 朱自强,徐汛.化工热力学[M].2版.北京:化学工业出版社,1991:186-230. ■

赢创推出光固化有机硅新产品,助力实现环保标签技术

2015年12月—4日,赢创工业集团在“亚洲国际标签印刷展览会”上展示推出了新产品 TEGO RC 722,作为其现有 TEGO RC 产品系列的一个良好补充。TEGO RC 722 是一款锚固剂组分,与 Tego RC 902 或 Tego RC 922 配合引发剂使用,可实现对各种基材的完美附着,具有超轻离型和更好的耐磨性能。

赢创自由基光固化 Tego RC 有机硅系列产品是标签的重要组成部分,已广泛用于各种膜类和纸质基材数十年。该类产品的固化反应不受基材影响,不损伤基材性能,能够保证纸张的平整性。室温下固化时间可短至几分之一秒,实现低能耗。

对于一个标准的压敏胶 (PSA) 标签而言,离型基材占整个标签材料组成的 40%,而离型基材在标签使用完之

后,就变成了无用的废弃物。无底纸标签的诞生,标志着标签行业的又一巨大技术进步,使去除底纸成为可能,从而减少废弃物的产生,使标签更环保。赢创界面技术副总裁 Stefan Stadtmueller 博士介绍说:“估计仅在欧洲,每年离型标签就造成约 40 万 t 纸张浪费。赢创 TEGO RC 光固化技术不仅能够减少离型纸的浪费,而且能够节约标签制造和运输成本,减少生产过程中的机器停工时间。”

传统的热固化有机硅和阳离子有机硅在固化过程中会受到印刷油墨干扰,很难用于已印刷物品的表面。而 TEGO® 光固化有机硅先进的固化技术使得在已印刷的薄膜和纸张表面涂硅成为可能,利用这一技术可在已印刷涂硅的标签背面涂胶,然后直接收卷,使标签成为胶带的形式,易于包装和使用。(施嘉)