

四氯丙烯分离的流程模拟与优化

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 模拟软件中的 RadFrac 精馏模型和 NRTL 模型,对粗四氯丙烯物系进行了模拟优化,得到了各塔的回流比,理论板数等操作参数,并就相关工艺参数进行了灵敏度分析。结果表明,精馏后四氯丙烯质量分数达到制冷剂级即 99.9%,回收率达到 71.0% 以上,满足分离工艺要求。

关键词:1,1,2,3-四氯丙烯;分离过程;模拟

中图分类号:TQ45

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)01-0168-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.01.041

Simulation and optimization of tetrachloropropene separation process

SHI Zhi-qiang*

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

Abstract: The distillation process of crude tetrachloropropene system is simulated by using single RadFrac rigorous module and NRTL module of Aspen Plus software. The operation parameters, such as the reflux ratio and theoretical stages, are obtained. At the same time, the sensitivity analysis is carried out as well. The results show that the purity of distilled tetrachloropropene reaches 99.9% with the recovery rate of above 71.0%, which meets the requirement of products separation.

Key words: 1,1,2,3-tetrachloropropene; separation process; simulation

1,1,2,3-四氯丙烯(HCC-1230xa),化学分子式 $C_3H_2Cl_4$, CAS 号 10436-39-2,分子质量 179.8 g/mol,沸点 166.2℃,闪点 64℃,密度 1.541 g/mL,无色透明液体。1,1,2,3-四氯丙烯是一种非常实用的化工原料,主要用于制备化学除草剂野麦畏(S-2,3,3-三氯烯丙基-N,N-二异丙基硫代氨基甲酸酯)以及植物生长调节剂 2,3,3-三氯烯丙基-三甲基氯化铵^[1];新近发现它又可以作为新一代环保型制冷剂 2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)的关键中间体^[2-4],HFO-1234yf 被认为是可以直接取代 1,1,1,2-四氟乙烷的第四代新型制冷剂,HFO-1234yf 臭氧消耗潜值(ODP)为零,温室效应潜值(GWP)为 4^[5],大气停留时间只有 11 d,化学性能稳定。目前 Dupont、Honeywell、Daikin 等公司已经开始批量生产 2,3,3,3-四氟丙烯取代 1,1,1,2-四氟乙烷,所以 HCC-1230xa 精馏提纯研究有助于新型制冷剂 HFO-1234yf 的生产、发展,并对减缓全球环境变暖及我国氟制冷行业的技术进步、产业升级提供帮助。

1 工艺条件和流程

1.1 原料组成

粗四氯丙烯原料组成见表 1。

表 1 粗四氯丙烯原料组成

组分		质量分数	
1,2,3-三氯丙烯	0.20	1,1,2,3-四氯丙烯	98.30
1,2,2,3-四氯丙烷	0.10	1,1,2,2,3,3-六氯丙烷	0.30
1,1,2,2,3-五氯丙烷	0.10	合计	100.00
四氯丙烯异构体	1.00		

注:总处理量 900 kg/h。

1.2 精馏分离要求

分离要求:①T2 塔四氯丙烯产品质量分数(制冷剂级) > 99.9%,四氯丙烯产品中 1,2,2,3-四氯丙烷 < 50×10^{-6} ,回收率 > 70.0%;②T3 塔四氯丙烯产品质量分数(农药级) > 95%。

1.3 工艺流程简述

精馏工段的流程可分为 3 个工序,即原料粗分工序、四氯丙烯制冷剂级产品精制工序和四氯丙烯农药级产品精制工序。工艺流程如图 1 所示。

首先原料进入粗分塔 T1 进行精馏,T1 塔选择 1,2,2,3-四氯丙烷和 1,1,2,3-四氯丙烯为轻、重关键组分,以 1,2,2,3-四氯丙烷为主的轻组分 D1 主要从塔顶采出,其余重组分 W1 进入四氯丙烯制冷剂级产品精制塔 T2。

T2 塔选择 1,1,2,3-四氯丙烯和 1,1,2,2,3-五

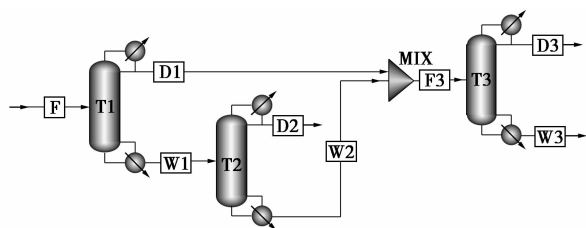


图1 精馏分离工艺流程图

氯丙烷为轻、重关键组分,要求塔顶 D2 中 1,1,2,3-四氯乙烯质量分数 >99.9% (制冷剂级),以 1,1,2,2,3-五氯丙烷为主的重组分 W2 与 T1 塔轻组分 D1 一同进入四氯乙烯农药级产品精制塔 T3。

T3 塔选择 1,1,2,3-四氯乙烯和 1,1,2,2,3-五氯丙烷为轻、重关键组分,要求塔顶 D3 中 1,1,2,3-四氯乙烯质量分数 >95% (农药级),以 1,1,2,2,3-五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

对于化工过程模拟,热力学方法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。

热力学方法选择的一般原则是:对于非极性或弱极性物系,可采用状态方程法,该方法利用状态方程计算所需的全部性质和气液平衡常数;对于水、醇、酮、醚、酯和有机酸等极性物质,采用状态方程和活度系数方程相结合的方法,即气相采用状态方程,液相逸度采用活度系数法计算^[6]。而活度系数法中最常用的方程有 Wilson 方程、NRTL 方程和 UNIFAC 方程。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^[7]。

2.2 模拟条件

T1 塔采用全凝器,进料量为 900 kg/h,进料温度 25℃,进料压力 200 kPa,塔顶操作压力为 6 kPa (绝压);T2 塔和 T3 塔均采用全凝器,塔顶操作压力均为 6 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。

四氯乙烯制冷剂级产品精制塔 T2 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。

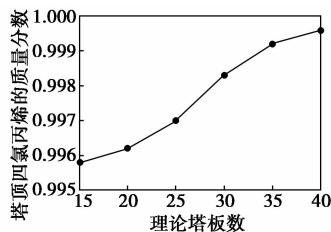


图2 理论塔板数与塔顶四氯乙烯质量分数的关系

从图2可以看出,随着理论塔板数的增加,塔顶四氯乙烯的质量分数呈增加趋势,当理论板数达到 35 块时,塔顶四氯乙烯质量分数 >99.9%,满足分离要求。之后塔板数再增加,塔顶四氯乙烯的质量分数变化幅度不大,故取理论板数为 35 块。

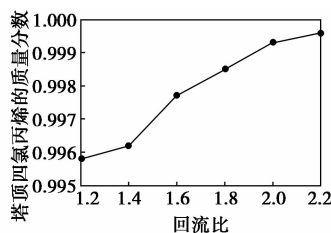


图3 回流比与塔顶四氯乙烯质量分数的关系

从图3可以看出,随着回流比的增加,塔顶四氯乙烯的质量分数呈增加趋势,当回流比达到 2 时,塔顶四氯乙烯质量分数满足分离要求,之后回流比再增大,塔顶四氯乙烯的质量分数变化幅度不大,故取回流比为 2。

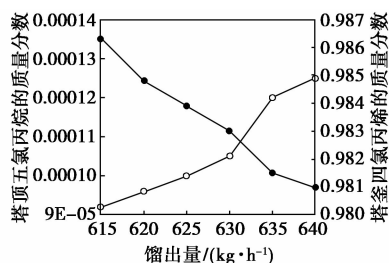


图4 馏出量与四氯乙烯、五氯丙烷质量分数的关系

从图 4 可以看出,随着馏出量的增加,塔底四氯丙烯的质量分数减少而塔顶五氯丙烷的质量分数增加,馏出量过小,T3 塔的塔顶四氯丙烯达不到农药级产品要求,馏出量过大,则 T2 塔的塔顶会带出较多的五氯丙烷,因此合理的馏出量定为 633 ~ 638 kg/h。

表 2 粗四氯丙烯精馏分离系统各塔相关物料模拟计算结果

	F	D1	W1	D2	W2	F3	D3	W3
质量流量/(kg·h ⁻¹)	900.000	68.000	832.000	636.000	196.000	264.000	260.000	4.000
温度/℃	25.00	87.56	113.22	89.16	113.39	106.90	88.74	137.15
压力/kPa	450	6	18	6	18	400	6	16
质量分数								
1,2,3-三氯丙烯	0.002000	0.026471	0.000000	0.000000	0.000000	0.006818	0.006923	0.000000
四氯丙烯异构体	0.010000	0.132311	0.000003	0.000004	0.000000	0.034080	0.034604	0.000009
1,2,2,3-四氯丙烷	0.001000	0.012952	0.000023	0.000030	0.000002	0.003337	0.003389	0.000012
1,1,2,3-四氯丙烯	0.983000	0.828267	0.995647	0.999966	0.981631	0.942128	0.955084	0.099980
1,1,2,2,3-五氯丙烷	0.001000	0.000000	0.001082	0.000001	0.004592	0.003409	0.000000	0.225000
1,1,2,2,3,3-六氯丙烷	0.003000	0.000000	0.003245	0.000000	0.013776	0.010227	0.000000	0.675000

4 结论

(1) 根据粗四氯丙烯中各组分的特性以及产品要求,设计了三塔精馏系统制取制冷剂级四氯丙烯和农药级四氯丙烯的工艺流程,精制后制冷剂级四氯丙烯和农药级四氯丙烯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 对粗四氯丙烯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) 对四氯丙烯制冷剂级产品精制塔 T2 进行了灵敏度分析,确定了该塔的理论板数为 35 块,回流比为 2,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。

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。

参考文献

- [1] 赵新堂,杨会娥,刘坤峰,等. 1,1,2,3-四氯丙烯制备技术研究进展[J]. 浙江化工,2010,41(8):8-10.
- [2] Maher Y Elsheikh, Philippe Bonnet. Catalytic gas phase fluorination of 1230xa to 1234yf; US,20110130599[P]. 2011-02-02.
- [3] Sudip Mukhopadhyay, Barbara A Light, Cheryl L Cantlan, et al. Processes for synthesis of fluorinated olefins; WO,2009052064[P]. 2009-04-23.
- [4] Sudip Mukhopadhyay, Hsueh S Tung, Barbara A Light, et al. Method for producing fluorinated organic compounds; US, 20070197842 [P]. 2007-08-23.
- [5] 王博,张伟,马洋博,等. 第四代制冷剂 HFO-1234yf[J]. 化工新型材料,2010,38(8):38-40.
- [6] 杨友麒,项曙光. 化工过程模拟与优化[M]. 北京:化学工业出版社,2006:116-118.
- [7] 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 VESTAMID® L1930 用于转向角传感器齿轮

为了保证能够平稳安全地行驶在漆黑、蜿蜒或湿滑的路面,现代车辆通常配备了动态稳定性控制系统。这种电控的驾驶辅助系统需要在转向柱中安装一个具备重要安全功能的角传感器。所以,总部位于德国比蒂格海姆-比辛根的 Valeo Schalter und Sensoren GmbH 公司选择了赢创工业集团生产的 VESTAMID® L1930 聚酰胺 12 作为转向角传感器齿轮传动机构材料。

作为一种聚酰胺 12,VESTAMID® L1930 产品可在较大的温度范围内(-40 ~ 125℃)保持稳定,其物理特性随着环境湿

度不同仅有细微变化,模制件几乎不发生尺寸改变。该材料即使在冰点以下也具有非常高的抗冲击性和切口(缺口)冲击强度,并且具有良好的耐油脂、燃油、液压油及盐溶液性,是汽车应用的理想选择。其出色的耐磨性和低滑动摩擦系数对于转向角传感器的齿轮来说非常重要,同时它还能够减噪、减震。

据介绍,VESTAMID® 系列产品 50 年来已广泛被众多汽车行业的知名制造商采用。持续的开发使其可应用于越来越多的领域,从线路系统(管路系统)到电缆包皮,再到极小的注塑成型零件。(施嘉)