

3,4-二氯苯基异氰酸酯生产工艺的优化改造

毕荣山, 杨霞, 谭心舜, 岳金彩, 郑世清

(青岛科技大学计算机与化工研究所, 山东 青岛 266042)

摘要: 对 3,4-二氯苯基异氰酸酯(DCPI)的生产工艺进行了分析,提出了克服原工艺反应时间长、收率低的优化改造方案:改变反应物 3,4-二氯苯胺(DCPA)和光气的进料方式,并增加尾气回收系统。工艺改造后,反应周期缩短了一半,DCPA 的收率由 75% 提高到 80%,光气收率由 38% 提高到 75%。

关键词: 3,4-二氯苯基异氰酸酯;3,4-二氯苯胺;光气;优化;反应时间

中图分类号: TQ246.7

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)08-0056-02

Study on optimal revamping of dichlorophenyl isocyanate production

BI Rong-shan, YANG Xia, TAN Xin-shun, YUE Jin-cai, ZHENG Shi-qing

(Research Center for Computer and Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The production process for dichlorophenyl isocyanate (DCPI) was studied and two methods were proposed as follows: ① changing the feeding ways of dichlorophenyl ammonia and phosgene; ② adding a phosgene recovery system for exhaust gas. After the modification, the reactive time was shortened by half of the conventional process, and the ratio of utilization of DCPA increased from 75% to 80%, the yield of phosgene, from 38% to 75%.

Key words: dichlorophenyl isocyanate; dichlorophenyl ammonia; phosgene; optimization

3,4-二氯苯基异氰酸酯(DCPI)是一种重要的化工原料,主要用于脲类除草剂、杀虫剂等农药的合成和一些医药中间体的合成。DCPI 的生产方法是在惰性溶剂的作用下,利用 3,4-二氯苯胺(DCPA)与光气作为原料,经过光化和精馏 2 个阶段生产 DCPI 的。国内对 DCPI 的生产目前主要采用间歇法,该法存在反应时间长、原料 DCPA 和光气的收率都较低等缺点。笔者以某公司 400 t/a DCPI 生产装置为例,对 DCPI 的生产工艺进行了研究,提出了相应的改造方案。

1 原工艺流程

原工艺流程采用 DCPA 光气化法生产 DCPI,与所有异氰酸酯的光气化生产方法相同,反应分 2 步进行^[1]。第一步为放热反应,又称冷反应,大部分 DCPA 与光气反应生成酰氯和氯化氢,少量 DCPA 与氯化氢反应生成盐酸盐。第二步为吸热反应,又称热反应。第一步冷反应生成的酰氯在热反应中进一步分解生成目标产物 DCPI 和副产物氯化氢,此反应是一个快反应。而第一步冷反应生成的盐酸盐则与光气反应也生成 DCPI 和氯化氢,此反应是一个慢反应,是热反应的制约因素,所以应尽量减少盐酸盐的

生成。

该流程中冷反应和热反应在串联的釜式反应器中进行,该反应器属于多级全混流反应器^[2]。

原工艺流程以二甲苯作为惰性溶剂,固体原料 DCPA 溶解在二甲苯溶剂中。二甲苯和 DCPA 形成的溶液依次经过低温反应釜和高温反应釜内,与通入的光气发生光气化反应生成产品 DCPI,同时生成副产物氯化氢。冷反应气相物料经冷凝后返回冷反应器,不凝气送分解系统。热反应气相物料通过一级冷凝器和二级冷凝器,冷凝下来的液体返回热反应器,未能冷凝的尾气送分解系统。含有惰性溶剂和 DCPI 的反应液送精馏系统进行分离,得到产品 DCPI,溶剂二甲苯循环使用。原工艺流程示意图见图 1。

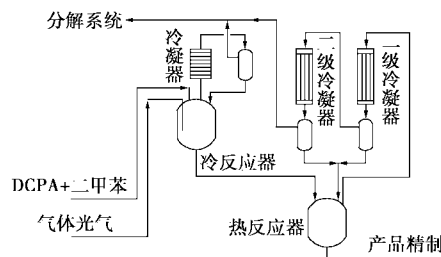


图 1 原工艺流程示意图

2 改造方案

2.1 原工艺流程分析

生产中原流程有如下缺点:

(1) 反应时间过长,冷反应需要 24 h,热反应需要 36 h,反应周期 36 h。由于原流程是把光气通入到大量的 DCPA 中,反应生成的氯化氢容易与 DCPA 形成盐酸盐,而盐酸盐再与光气反应生成 DCPI 所需要的时间较长。

(2) 反应原料收率低,原流程 DCPA 收率只有 75%,光气收率只有 40%。DCPA 收率低是因为反应时间过长,造成已经生成的 DCPI 发生副反应生成残渣;光气收率低是因为光气回收只依靠冷凝器来完成,大量的未能冷凝的光气排向分解系统,造成浪费。杨霞等对甲苯二异氰酸酯(TDI)工艺中光气回收系统进行了研究^[3],生产 DCPI 与生产 TDI 过程中产生的尾气组成相似,所以采用相似的方法可以对 DCPI 装置尾气中的光气进行回收。

2.2 改造方案

针对原流程的缺点,笔者提出如下改造方案:

(1) 将原来向 DCPA 中通光气的操作改为向液体光气溶液中滴加 DCPA 溶液,这样可以减少氯化氢与 DCPA 形成盐酸盐的机会,缩短冷、热反应时间。同时热反应排气的二级冷凝液不再返回热反应器,而是返回冷反应器。

(2) 增加光气回收系统,对原流程中排往分解系统的尾气中的光气进行回收利用,采用溶剂循环吸收方式回收其中的大部分光气。吸收塔底富含光气的溶剂不必再与光气分离,而是用于冷反应配料,并按需要及时补充新鲜溶剂。

2.3 改造后的工艺流程

改造后的工艺流程见图 2 和图 3。从高温反应釜一级冷凝器出来的物料通过气液分离器后,液体返回高温反应釜,气体进入二级冷凝器冷凝,冷凝后的物料在气液分离器中进行气、液分相,液相送入冷反应器,气相则与冷反应器顶部冷凝器尾气一同送入光气回收系统。光气回收系统中,新鲜二甲苯不定时地补充到循环储罐中,来自循环储罐中的循环二甲苯首先通过一个冷却器,将循环二甲苯冷却到

-10℃,再从塔顶进入光气回收塔,用来回收反应系统排出的光气。光气吸收塔塔顶气相出料含有微量光气的氯化氢,送尾气破坏系统;塔底吸收了光气的循环二甲苯送到循环储罐中,通过不定期地向反应系统配料罐中排出循环二甲苯和补充新鲜二甲苯来保证循环二甲苯的浓度要求,以便循环使用。

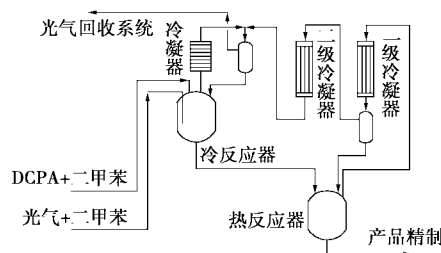


图2 改造后工艺流程示意图

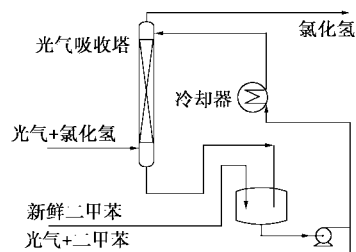


图3 新增光气回收系统示意图

3 结语

对 DCPI 原生产工艺流程进行了分析,发现由于原工艺流程反应物料进料方式的不合理造成了反应周期过长、DCPA 收率低的缺点;原工艺流程缺少尾气回收系统,导致光气浪费严重。针对上述缺点,对原工艺流程进行了改造,改造后反应时间大大缩短,冷反应时间由原流程的 12 h 减少到 6 h 以下,热反应周期由 36 h 减少到 20 h,使得生产能力提高了 44%,DCPA 收率由 75% 提高到 80%,光气收率由原来的 38% 提高到 75%。

参考文献

- [1] 马文娟,谭心舜.[J].化工时刊,2004,18(2):14-17.
- [2] 朱炳辰.化学反应工程[M].北京:化学工业出版社,1998.52-59.
- [3] 杨霞,毕荣山,李玉刚,等.[J].化工进展,2004,23(10):1125-1127.■

欢迎订阅 2004 年《现代化工》合订本