

甲苯二异氰酸酯生产脱光气系统的 优化改造

毕荣山¹, 谭心舜¹, 郑世清¹, 马连湘²

(1. 青岛科技大学计算机与化工研究所, 山东 青岛 266042;

2. 青岛科技大学机电工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要:对甲苯二异氰酸酯生产中高压、低压、负压三级脱光气系统流程进行了分析, 找出了原流程中存在的不足, 提出了高压、常压、负压操作的改造方案, 并对原低压脱光气塔增加了塔底再沸器以控制光气的纯度。在原流程改动很少的情况下, 使得光气回收系统的负荷降低了 79.93%, 负压脱光气塔真空系统吸气量降低了 58.78%, 并且增加了操作的弹性, 使得流程能够更加平稳的运行。

关键词:甲苯二异氰酸酯; 光气; 优化改造

中图分类号: TQ225.24

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)06-0051-02

Study on optimal modification of phosgene-deprivation system in TDI production

BI Rong-shan¹, TAN Xin-shun¹, ZHENG Shi-qing¹, MA Lian-xiang²

(1. Research Center for Computer and Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. College of Electromechanical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The process of the phosgene-deprivation system in toluene-2,4-diisocyanate(TDI) production is studied, the old process which consisted of three columns and operated under high pressure, low pressure and vacuum conditions respectively to separate phosgene is analyzed on, the basis of that new process was put forward, which the three columns operate in high pressure, normal pressure and vacuum conditions. A new reboiler is added to the normal pressure column to control the quality of the phosgene. Compared with the old process, the new process can reduce 79.93% burden of the phosgene-recycle system and a 58.78% burden of the vacuum system, and at the same time, the new process can run more flexibly and robustly than the old one.

Key words: Toluene-2,4-diisocyanate(TDI); phosgene; optimal modification

甲苯二异氰酸酯(TDI)是最重要的异氰酸酯产品之一, 广泛应用于聚氨酯泡沫、弹性体、涂料、粘合剂等行业。工业上 TDI 的生产均采用甲苯二胺在惰性溶剂中与过量光气进行光气化反应, 反应生成目标产品 TDI 和副产品氯化氢, 再经过脱氯化氢、脱光气、脱残渣和脱溶剂等步骤, 最终得到产品 TDI, 反应过程中过量的光气和惰性溶剂经回收后循环使用^[1]。作为反应物之一的光气是一种剧毒物质, 必须从产品中完全脱除以保证产品 TDI 的安全性^[2]。TDI 工业生产中光气的脱除一般经过高压、低压和负压脱光气塔三级脱除流程, 以保证产品中不含光气。笔者对国内某 TDI 生产厂脱光气系统进行了模拟计算和分析, 提出了改造方案, 改造后的流程与原流程相比, 光气回收系统负荷降低了 79.93%, 真空

系统吸气量降低了 58.78%, 并增加了操作弹性。

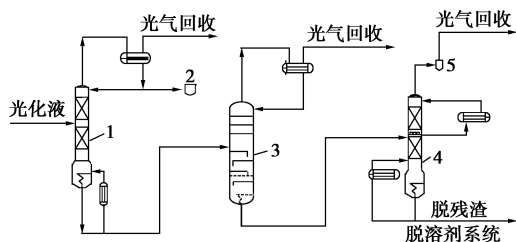
1 原流程介绍

从光气化反应器出来的反应液含有产品 TDI、溶剂间苯二甲酸二乙酯(DEIP)和过量的光气, 依次经过高压脱光气塔、低压脱光气塔和负压脱光气塔脱除物料中的光气, 再经过脱残渣塔和脱溶剂塔后得到最终产品 TDI。其中高压脱光气塔脱除大部分光气, 脱除的光气经进一步冷却后直接去光气罐循环使用; 低压脱光气塔脱除的光气送光气回收系统提纯后再进行循环使用; 负压脱光气塔脱除的光气随真空系统也送入光气回收系统。其流程如图 1 所示。

以某生产能力 2 万 t/a 的 TDI 装置为例, 图 1 所

收稿日期: 2006-03-06

作者简介: 毕荣山(1974-), 男, 博士生, 助理研究员; 马连湘(1962-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事化工系统工程、化工传递过程领域的研究, 通讯联系人, 0532-84023377, brs@qust.edu.cn。



1—高压脱光气塔;2—光气罐;3—低压脱光气塔;
4—负压脱光气塔;5—真空系统

图 1 原流程示意图

示流程中的光化液流量为 12.24 t/h, 组成为质量分数 30.2% 的光气、22.7% 的 TDI、46.5% 的 DEIP 和 0.6% 的残渣, 压力 1.5 MPa, 温度 148℃。各塔操作参数如表 1 所示, 3 个脱光气塔脱除的光气量如表 2 所示。

表 1 各脱光气塔操作参数

	操作压力/MPa		操作温度/℃	
	塔顶	塔底	塔顶	塔底
高压光气脱除塔	0.32	0.34	43	170
低压光气脱除塔	0.17	0.18	103	170
负压光气脱除塔	0.023	0.024	51	170

表 2 各脱光气塔脱除光气流量

	脱除光气流量/kg·h ⁻¹		占总光气量比例/%
	塔顶	塔底	
高压光气脱除塔	3476		92.82
低压光气脱除塔	138		3.68
负压光气脱除塔	131		3.50

2 原流程问题分析

从图 1 可以看出, 原流程存在如下缺点:

(1) 原流程中低压脱光气塔塔底没有再沸器, 只是依靠物料从高压脱光气塔塔底物料闪蒸提供的热量实现光气在低压下的脱除, 当高压脱光气塔操作异常时, 低压脱光气塔没有必要的调节手段进行补救, 而是把问题直接传递给负压脱光气塔, 造成负压脱光气塔真空系统不稳定, 或 TDI 等重组分去真空系统形成浪费, 或塔底物料中仍然含有光气, 影响后续脱残渣、脱溶剂系统的正常操作。

(2) 低压脱光气塔脱除的光气送光气回收系统, 造成光气回收系统负荷较大。从模拟计算结果看, 其光气纯度较大, 可以直接冷凝后送回光气罐。原流程不送回光气罐的原因是担心前面高压脱光气塔操作不正常时, 低压脱光气塔本身没有很好的、相应

的调节手段而造成低压脱光气塔脱除的光气也不符合回收要求, 还要送至光气回收系统对光气进行提纯处理^[3]。如果能够给低压脱光气塔增加 1 台塔底再沸器, 则可以对此塔进行控制, 保证塔顶脱除光气达到循环使用的要求, 直接冷凝后送回光气罐循环使用, 从而大大降低光气回收系统的压力。

(3) 低压脱光气塔在 0.17 MPa 的压力下操作, 一方面需要压力控制, 增加了操作的复杂性; 另一方面由于 TDI 在高温下容易聚合生成残渣, 所以需要控制塔底温度在 170℃ 以下, 在此温度下塔底物料中还含有较多的光气。如果改为常压操作, 可使塔操作更容易, 而且塔底物料中光气含量更少, 可以进一步降低负压脱光气塔真空系统的压力和光气回收系统的压力^[4]。

3 优化方案

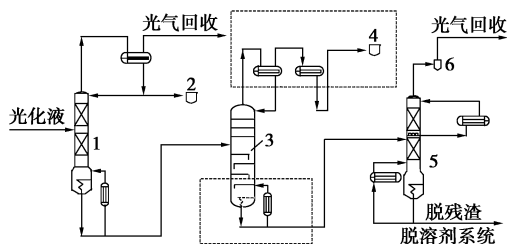
通过对原流程的分析, 笔者提出以下改造方案:

(1) 给低压脱光气塔增加塔底再沸器, 以增加操作弹性;

(2) 低压脱光气塔脱除的光气直接冷凝后送回光气罐, 降低光气回收系统的负荷;

(3) 改低压脱光气塔为常压操作, 以进一步降低负压脱光气塔真空系统的压力和光气回收系统的负荷。

改造后的流程如图 2 所示(图中虚线部分为与改造前不同的地方)。改造后各塔的操作条件如表 3 所示, 各塔脱除光气量如表 4 所示。



1—高压脱光气塔;2,4—光气罐;3—常压脱光气塔;
5—负压脱光气塔;6—真空系统

图 2 改造后流程示意图

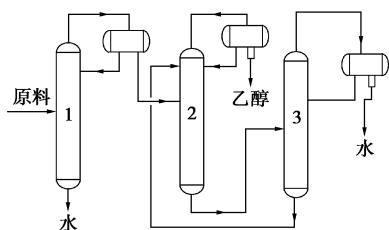
表 3 改造后各脱光气塔操作参数

	操作压力/MPa		操作温度/℃	
	塔顶	塔底	塔顶	塔底
高压光气脱除塔	0.32	0.34	43	170
常压光气脱除塔	0.10	0.11	52	170
负压光气脱除塔	0.023	0.024	51	170

(下转第 54 页)

的、规模较大的连续生产中。对于以上所提到的仅有少量的原料需被分离或者原料组成并不固定的场合,则必须使用 BED 法。用 BED 法生产的特点是:设备投资少,仅用单塔可完成原料富集、萃取精馏和溶剂回收 3 项任务;且精密度高,可根据实际生产的需求,灵活地调节产品纯度;节省操作成本,无需连续操作;此设备也可用于回收其他有机溶剂。

连续萃取精馏法回收无水乙醇的流程如图 1 所示。



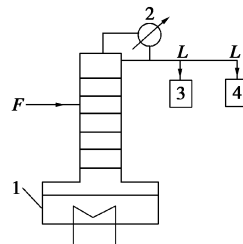
1—乙醇富集塔;2—乙醇回收塔;3—溶剂回收塔

图 1 连续萃取精馏法回收无水乙醇流程图

3 工艺流程优化

BED 法回收无水乙醇的常规流程如图 2 所示。无水乙醇从塔顶馏出,溶剂乙二醇连续从塔的上部

加入塔内,并且不断地在再沸器内积累。因此常规的 BED 法要求有大容积的塔釜^[4],而大容积的塔釜不利于设备结构的合理设计;另一方面,由于溶剂乙二醇在塔釜内的累积,使得混合物料的沸点不断增高,若加热条件不变,则由于传热温差的不断减小,使上升蒸汽流量不断减小,使得加热控制变得复杂。因此需要进一步优化 BED 法回收无水乙醇的工艺流程,优化后的工艺流程有如下特点。



1—再沸器;2—冷凝器;3,4—产品罐

图 2 BED 法回收无水乙醇流程图

首先,优化的 BED 塔的下段液相流体直接流入溶剂回收釜而被采出,即富含溶剂的液相流体不经过 BED 塔的再沸器,减少了用于加热溶剂的热量损失;塔釜中的持液量也得到了降低。

第二,优化的 BED 工艺在开工过程中,通过阀

(上接第 52 页)

表 4 改造后各脱光气塔脱除光气量

	脱除光气流量/kg·h ⁻¹	占总光气总量比例/%
高压光气脱除塔	3476	92.82
常压光气脱除塔	215	5.74
负压光气脱除塔	54	1.44

4 改造效果

从上述分析可知,整个流程改造只是增加了 1 台低压脱光气塔的塔底再沸器,低压脱光气塔改为常压操作,不需对任何设备进行改动,只需改变控制参数即可。从改造效果看,改造后的流程明显优于原流程。

(1) 低压脱光气塔改为常压操作,塔的操作更容易控制。

(2) 对低压脱光气塔增加塔底再沸器,一方面使得塔顶出料和塔底出料组成更容易控制,可以保证塔顶光气纯度达到可以循环使用的要求,避免了将塔顶光气再送光气回收系统,使得去光气回收系统的光气量由原来的 269 kg/h 降低到改造后的

54 kg/h,光气回收系统的负荷降低了 79.93%;另一方面,塔底再沸器的增加使得整个流程的操作弹性增加,当高压脱光气塔操作不稳定时,可以通过调整常压脱光气塔来保持稳定后续负压脱光气塔操作的效果,从而增加了流程的操作弹性,使流程更加稳定。

(3) 经过上述 2 个方面的改造后,从低压脱光气塔脱除的光气流量由原来的 138 kg/h 增加到 215 kg/h,而相应的从负压脱光气塔脱除去真空系统的光气量从原来的 131 kg/h 降低到 54 kg/h,对真空系统吸气量的要求降幅达 58.78%,使得真空系统调节余度大大增加,进一步增加了操作弹性。

参考文献

- [1] 李井辉. 甲苯二异氰酸酯生产技术研究进展[J]. 辽宁化工, 2005, 34(6): 255 - 270.
- [2] 李文丽, 海春旭, 张晓迪, 等. 光气对小鼠 MDA、GSH 和 SOD 的影响[J]. 癌变·畸变·突变, 2005, 17(2): 90 - 92.
- [3] 杨霞, 毕荣山, 李玉刚, 等. TDI 装置光气回收系统的节能改造[J]. 化工进展, 2004, 23(10): 1125 - 1127.
- [4] 吴俊生, 邵惠鹤. 精馏设计、操作和控制[M]. 北京: 中国石化出版社, 1997: 304 - 308. ■