

轻溶剂甲苯二异氰酸酯分离流程的研究

欧进永, 谭心舜, 毕荣山

(青岛科技大学计算机与化工研究所, 山东 青岛 266042)

摘要:利用化工系统综合思想对轻溶剂甲苯二异氰酸酯(TDI)分离工艺进行了研究,由经验得出了 5 种初步流程,对这 5 种流程以能耗最小为目标进行了严格模拟,得到最终选择的流程。在此基础上,根据生产的实际需要,对各塔的操作参数进行了调整,可以用水作为塔顶出料冷却剂,节省了制冷剂的用量,得到了最优的流程和操作参数。

关键词:甲苯二异氰酸酯;轻溶剂;优化;节能

中图分类号:TQ225.24

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)S1-0265-02

Study on separating process of TDI production using light-solvent

OU Jin-yong, TAN Xin-shun, BI Rong-shan

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

Abstract: Based on the comprehensive consideration given by sectors of the chemical industry, light solvent toluene diisocyanate separating processes were studied and 5 initial flow paths got by experience. To minimize the energy consumption, the strict simulation has been done for the five flows and finally the selected results achieved. According to the actual requirement of the operating parameters for energy, column was adjusted, water was used as coolant for the output from the top of the column to save the coolant. The optimal flow path and operating parameters were gotten.

Key words: toluene diisocyanate; light solvent; optimization; energy saving

甲苯二异氰酸酯(TDI)是聚氨酯工业的主要生产原料之一,主要用于制作聚氨酯软泡沫、弹性体及涂料等,是异氰酸酯化合物中应用最广泛的品种之一^[1]。目前 TDI 市场的需求量较大,且需求增长速度很快,预计未来几年内全球 TDI 的需求增长率为 5%左右,国内 TDI 的需求增长率为 8%左右^[2]。

TDI 的工业生产方法根据所使用溶剂的不同可以分为 2 种:重溶剂生产工艺和轻溶剂生产工艺。轻溶剂相对于重溶剂具有消耗低、生产设备少、流程简单等优点,能有效地降低 TDI 生产成本,目前世界上大部分 TDI 生产都采用轻溶剂生产工艺。笔者对采用轻溶剂的 TDI 分离过程以公用工程消耗量最小为目标进行了研究,提出了最佳的分离流程和操作参数。

1 分离序列的初步确定

分离物料来自光气化反应器的出料,温度 100℃,压力 1.0 MPa,总流量 532.6 kg/h,主要含有氯化氢、过量光气、溶剂氯苯、TDI 和残渣(反应和分离过程中生成的各种 TDI 衍生物)。其组成如表 1 所示。

表 1 进料组成

组分	氯化氢	光气	氯苯	TDI	残渣
质量分数	0.0905	0.4270	0.3755	0.1058	0.00117

在粗 TDI 产品中,主要组分数 N 是 5,可能采用的分离方法为 M 时,则可能的分离方案数 S 为:

$$S = \frac{[2(N-1)]!}{N!(N-1)!} \times M^{N-1} = \frac{[2(5-1)]!}{5!(5-1)!} \times M^{5-1} = 14 \times M^4$$

根据经验规则,分离过程优先考虑普通精馏,通过考察粗 TDI 混合物中各组分间的相对挥发度^[3],相对挥发度如表 2 所示。

表 2 粗 TDI 中各组分间的相对挥发度

组分	光气/氯化氢	氯苯/光气	TDI/氯苯
相对挥发度	15.52	35.70	88.81

由表 2 可以看出,粗 TDI 中各组分的相对挥发度均远大于 1,即在精馏过程中分离因子远大于 1,可以采用精馏操作进行物质的分离。对于 5 组分的混合物的分离,采用精馏一种分离方法时,可采用的分离方案数 S 为:

$$S = \frac{[2(N-1)]!}{N!(N-1)!} = \frac{[2(5-1)]!}{5!(5-1)!} = 14$$

收稿日期:2005-11-29;修回日期:2006-03-17

作者简介:欧进永(1978-),男,硕士生;谭心舜(1964-),男,博士,教授,硕士生导师,主要从事化学工程和化工系统过程模拟和控制方面的研究,通讯联系人,ojy1234@163.com。

根据生产需要,流程中各组分的分离要求如表 3 所示。

表 3 产品分离纯度要求 %

组分	氯化氢中光气含量	光气	氯苯	TDI	残渣(TDI 含量)
纯度	≤0.001	≥99.5	≥99.9	≥99.8	≤10.0

通过运用模拟软件 PRO/II 对各分离序列的第一步分离进行模拟,结果如下:

(1)顺序分离。通过模拟可知,保证轻关键组分氯化氢的收率在 99.9% 以上,则塔顶冷凝器的温度为 -7.75℃,光气在塔釜的收率仅为 95.4%,塔釜再沸器的温度为 100℃,但是,甲苯二胺与光气进行的热光气化反应是吸热反应,反应需要提供热量才能促使其加速发生,反应温度一般在 140℃ 以上,如果温度太低,大大延长了热光气化反应的时间,TDI 在高温区的停留时间加长,增加了副反应发生的机会,会严重影响 TDI 的产率;如欲保证塔底温度,使光气化反应能够进行,则即使用很大的回流比(如 $R = 50$),塔顶光气的摩尔分数为 78%,用一个塔也不可能实现氯化氢的完全分离。

(2)先将光气和氯化氢与其他 3 种物质分离。经模拟可知,控制塔顶温度在发生反应许可的范围内,当温度为 180℃ 时,在给定的压力和进料组成下,塔底物流中光气的流量为 0.1980 kmol/h,其收率为 91.4%,不能达到分离要求,所以,不能一次性将光气从塔顶分离出来,需采用 2 个塔将光气分离。

由上述流程模拟结果可知,在分离过程中,较难分开的组分为氯化氢、光气和氯苯,氯化氢和光气的分离更难,而第一个分离器即光化反应塔中,完全可以将满足分离要求的氯苯的量控制在塔底出料中,也就是说,当氯苯为重关键组分时,它几乎不会出现在塔顶。由此粗 TDI 的分离过程可先将光气和氯化氢与其他的组分分离开,其中光气通过 2 个塔分离出来。再根据建试探法的 7 条经验规则对分离流程进行分析^[4],得到 5 种可能的初步分离序列如图 1 所示。其中 A、B、C、D、E 分别代表氯化氢、光气、溶剂、TDI 和残渣。

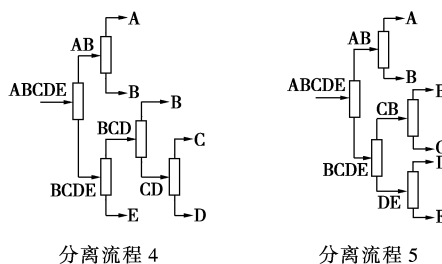
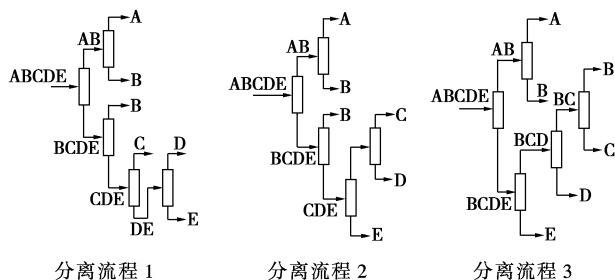


图 1 分离序列图

2 分离序列模拟计算

将初选出的 5 种不同分离序列方案用 PRO/II 模拟软件进行严格的模拟计算,以总能量消耗最小为目标,对各塔的进料热状态、总板数、进料板位置、塔压和回流比等进行调节以获得相应流程的最佳操作条件^[5],最终 5 个流程的热负荷消耗数据如表 4 所示。从表 4 可知,流程 1 的负荷最小,即为选定的最佳流程。

表 4 不同流程公用工程消耗量

项目	流程 1	流程 2	流程 3	流程 4	流程 5
冷凝器热负荷/MJ·h ⁻¹	260.04	287.29	282.15	416.79	317.01
加热器热负荷/MJ·h ⁻¹	219.49	250.42	272.32	389.99	380.55

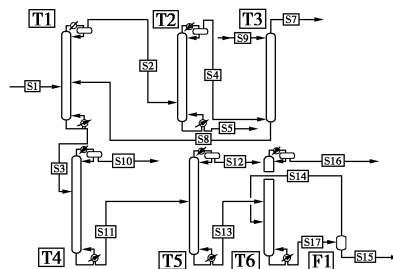


图 2 模拟流程 1

对最优流程 1 进行进一步分析如下:塔 2 和塔 4 塔顶出料温度分别是 -15.3℃ 和 7.6℃,在生产中就需要用制冷剂(冷冻甲苯, -20℃)来冷凝,而冷冻甲苯的使用费用要远远高于循环水(28~38℃)的费用,为此将流程 1 再进一步改进:①首先允许 T2 塔顶出料带有体积分数 21% 的光气,此时塔底温度为 86.3℃,塔顶温度为 40.2℃。为了回收 T2 塔顶出来的光气,在 T2 后加一个吸收塔,用 -20℃ 的氯苯将氯化氢中的光气回收循环使用;②将 T4 的操作压力调整为 0.3 MPa,此时塔底温度 175℃,塔顶温度为 38.3℃。这样 T2、T4 塔顶冷凝器就可以用循环水来替代冷冻甲苯作为制冷剂,可以大大节省费用。因为上述 5 种分离方案都包括这 2 个塔的操作,所以

(下转第 268 页)

2.2 设计方案

2.2.1 除尘范围

设计对 12 台烧结床和 1 台鼓风熔炼炉的产生点采用集气罩抽风,在除尘器内进行一次除尘,在脱硫塔内进行二次除尘,主要目标放在一次除尘上。

2.2.2 集气罩的设计

根据合同规定,新建厂区的集气罩抽风系统由厂方根据多年的经验自行设计确定,不属于设计组的设计范围。

2.2.3 除尘设备的确定

除尘器采用砖砌简易布袋除尘器,共分 8 个袋房,每 2 个袋房为 1 组(3 组为烧结床、1 组为鼓风炉)。该除尘器的技术参数如下:除尘效率 $\geq 99\%$;总过滤面积 $2\,216\text{ m}^2$;滤袋数 480 条;滤袋规格 $d \times l$ ($\Phi 210\text{ mm} \times 7\,000\text{ mm}$);过滤风速 $0.3 \sim 0.4\text{ m/min}$;人工振打清灰;滤袋排放方式采用正方形排列。其中滤袋间距 280 mm ,分成 4 组,每组之间留有 400 mm 检修道,边排滤袋和房体之间留 200 mm 检修道^[1-2]。

2.2.4 脱硫设备的确定

根据本工程处理烟气的产生与排放方式、烟气量、烟气中 SO_2 初始浓度、脱硫效率、电力消耗、厂方能免费或廉价获取的脱硫剂种类等因素,考虑到方便操作调试、维修管理而要求除尘、脱硫设备及通风机均需分单元布置等条件,对江苏宜兴、浙江杭州、湖南长沙、湖南郴州 4 个厂家生产的脱硫装置从设

备可靠性、技术指标、操作条件、投资和运行费用、售后服务等方面进行分析比较,最终选择湖南省长沙市天马节能环保设备厂生产的 SCX—III—4.0 型湿式除尘脱硫装置作为该工程的脱硫设备。SCX—III 型湿式除尘脱硫装置是湖南大学承担的“七五”国家科技攻关环保项目 75—58—02—06(2)的研究成果。该装置综合应用了气液旋转雾化、文丘里、旋流板等先进技术以提高气液传质速率,强化 SO_2 吸收和除雾功能,其优点是脱硫除尘一体化、脱硫率高、阻力小。该装置的主要技术参数为:设备只需 4 台;脱硫剂为废冲灰水 [含 $\text{Ca}(\text{OH})_2$] + 废品固体碱 (含 Na_2CO_3);脱硫效率 $\geq 85\%$;除尘效率 $\geq 80\%$;筒体尺寸 $\Phi 1\,255\text{ mm} \times 4\,810\text{ mm}$;进口风速 19.46 m/s ;出口风速 19.55 m/s ;设备阻力 $< 1\,500\text{ Pa}$;水气比 $0.15/0.3(\text{kg/m}^3)$;用水量 $2.1 \sim 4.3\text{ m}^3/\text{h}$ 。

2.2.5 风机的确定^[3]

(1) 烧结部分

根据工厂的烧结床类型、铅日产量、铅烧结废气的排放系数核算和厂方提供布袋除尘器前置风机参数计算,综合考虑工厂原料烧结床运行工况、排烟规律、集气罩和管道类型以及布置条件等因素,确定系统布置为 2 台烧结床烟气进入除尘器的 1 个袋房,2 个袋房烟气合为 1 个脱硫单元,烧结部分共分 3 个脱硫单元,每个脱硫单元配置 1 台通风机,烧结部分共设置 3 台通风机。经计算,每个脱硫单元通风机的风量为 $12\,000\text{ m}^3/\text{h}$ 。选择系统中最不利的单元

(上接第 266 页)

在改变 T2 与 T4 塔的操作条件后所消耗能量的变化相同,不影响最终流程的选择。各塔主要参数和能耗如表 5 所示。

表 5 最终流程各塔主要参数和能耗

	操作单元						
	T1	T2	T3	T4	T5	T6	F1
操作压力/MPa	1.00	1.00	1.00	0.30	0.02	0.01	0.01
冷凝器温度/°C	63.5	40.0	—	38.5	60.9	164.9	—
再沸器温度/°C	163.0	86.3	—	175.0	173.0	175.0	260.00
回流比	0.5	1.5	—	1.4	0.3	0.1	—
理论板数	15	12	13	10	10	12	—
冷凝器负荷/ $\text{MJ} \cdot \text{h}^{-1}$	88.20	38.04	0	47.23	107.43	19.23	—
再沸器负荷/ $\text{MJ} \cdot \text{h}^{-1}$	116.20	17.14	0	39.71	87.36	12.96	5.39

3 结语

对轻溶剂 TDI 分离流程进行了分析,利用经验

规则筛选出 5 种可能的流程,分别对这 5 种流程进行严格的模拟计算,找到了最合适的分离序列。结合实际生产情况将 T2、T4 塔顶出料温度调整到 40°C 左右,使得可以用水来冷却塔顶出料,以节省制冷剂用量。在此基础上对各塔最优操作条件进行优化,得到了最终的流程和操作参数。

参考文献

- [1] 赵新强,王延吉. TDI 和 MDI 洁净合成方法的研究进展[J]. 化学通报,2001(4):201-205.
- [2] 贾鸣. 世界甲苯二异氰酸酯近况[J]. 聚氨酯信息,2002(9):18-19.
- [3] 刘芙蓉,金鑫丽,王黎. 分离过程及系统模拟[M]. 北京:北京科学出版社,2001:345-359.
- [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,1997:72-81.
- [5] 邓修,吴俊生. 化工分离工程[M]. 北京:科学出版社,2001:410-413. ■