

集成精馏分离混合硝基氯苯的工艺设计及模拟计算

刘 红,黄群群,林 军,顾正桂

(南京师范大学 化学与材料科学学院,江苏 南京 210097)

[摘要] 介绍了硝基氯苯 3种同分异构体的性质、用途及生产现状,分析了混合硝基氯苯分离的难点,对目前已有的分离方法进行了总结,指出了各种分离方法的优点和不足.提出了侧线精馏-萃取精馏-结晶相结合的新型集成精馏分离混合硝基氯苯的工艺路线.通过 Aspen plus模拟软件对侧线精馏过程进行了模拟计算,并与传统过程进行了比较.结果表明:侧线精馏在产品纯度、得率等方面与传统过程基本相当,在设备投资上比传统工艺降低一半,同时能耗也明显下降.

[关键词] 硝基氯苯,侧线精馏,萃取精馏,模拟计算

[中图分类号] TQ028 [文献标识码] A [文章编号] 1672-1292(2010)04-0057-04

Progress Design and Simulation of Integrated Distillation for Separating Mixed Nitrochlorobenzene

Liu Hong, Huang Qunqun, Lin Jun, Gu Zhenggui

(School of Chemistry and Material Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract The nature, purpose and production status of the three kinds of nitrochlorobenzene isomers were summarized in this paper. Methods of separating mixed nitrochlorobenzene were reviewed and analyzed. A new integrated technology including lateral line distillation-extraction distillation-crystallization was raised for separating mixed nitrochlorobenzene. The lateral line distillation process was simulated by Aspen plus simulation software. The result shows that lateral line distillation process is better than traditional distillation process.

Key words nitrochlorobenzene; lateral line distillation; extractive distillation; simulation computation

氯苯硝化反应过程的产物约 80% 为硝基氯苯混合物,此外还有少量氯苯及重组分,如表 1 所示.硝基氯苯混合物中一般含 60% ~ 65% 的对硝基氯苯(*p*-NCB)、34% ~ 39% 的邻硝基氯苯(*o*-NCB)以及微量(< 1%)间硝基氯苯(*m*-NCB)^[1].对、邻、间硝基氯苯都是重要的有机化工中间体.对硝基氯苯主要用于生产偶氮染料、硫化染料,也是生产医药(如非那西丁、扑热息痛)、农药(如除草醚等)的原料.邻硝基氯苯可以用来生产邻氨基苯乙醚、邻氨基苯酚、邻硝基苯胺等,也是制造几十种染料和医药产品的中间体^[2].间硝基氯苯主要用作有机合成的中间体,是合成间氯苯胺、2,2-二氯联苯胺的主要原料,同时也用于制药工业^[3,4].

表 1 原料组成

Table1 Raw material composition	
组分	含量
氯苯	14%
邻硝基氯苯	38%
间硝基氯苯	1%
对硝基氯苯	44%
重组分(二硝基氯苯)	6%

注:原料来自中国石化集团南京化学工业有限公司

硝基氯苯的相关物性如表 2 所示.由表 2 可以看出,3 种硝基氯苯的沸点十分接近,难以用普通精馏方法进行分离^[5].另一方面,邻位、对位异构体的熔点相差较大,通过结晶分离是可行的,但由于它们会生成二元低共熔物,因此仅仅靠结晶不可能将邻位和对位异构体完全分开.

收稿日期: 2010-07-31
基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目 BK2009484(SBK 200930268).
通讯联系人: 刘 红,实验师,研究方向: 化工自动化. E-mail liuhong@njnu.edu.cn

表 2 硝基氯苯的重要物性^[6]

Table 2 The important physical properties of nitrochlorobenzene

	对硝基氯苯	邻硝基氯苯	间硝基氯苯
沸点 /℃	242	245.85	235.7
熔点 /℃	83.5	33	44.5

1 集成精馏工艺设计

1.1 已有分离方法

1.1.1 恒沸减压精馏法

针对对硝基氯苯生产中含间硝基氯苯的废料的分离提纯,王训遵等采用恒沸减压精馏工艺^[7],能耗低、分离效果好、收率高,但该方法仅用于分离对、间硝基氯苯。

1.1.2 气泡结晶法

熊振湖等选择了气泡分步结晶器进行硝基氯苯异构体分离精制的研究^[8]。该设备依靠外部加入的气体促使晶层表面和内部的液体处于湍动状态,克服了固体与液体难以达到相平衡的缺陷。王训遵等也通过通气结晶法^[9],经 4 级分离后获得了高纯度对硝基氯苯。但是由于受气速、冷却水、冷却时间等因素的影响,结晶条件要求较高。

1.1.3 熔融结晶法

天津大学采用熔融结晶法回收精馏塔处理过的硝基氯苯废料^[10],但进料浓度需高于 90%,此外由于母液在晶体中的裹挟和黏附,难以获得高纯度的产品,且要求结晶装置中具有严格的温度分布,对过程的控制要求较高。

1.1.4 溶解度分离法

在上世纪 90 年代,日本学者提出溶解度分离方法^[11]。溶解度分离法生产小批量高纯度邻、对硝基氯苯,能耗低,操作简单,可以控制析出速率,产品品质好,纯度可达 99.9% 以上,是一个值得重视的新技术。但该方法不适于规模化生产。

综上所述,目前已有的各种分离方法都存在一些不足,而且都只考虑混合硝基氯苯部分的分离,对于除去原料中的氯苯和重组分,基本还是采用传统的两塔精馏工艺。有鉴于此,本课题组提出侧线精馏-萃取精馏-结晶相结合的新型集成精馏技术用于该体系的分离。

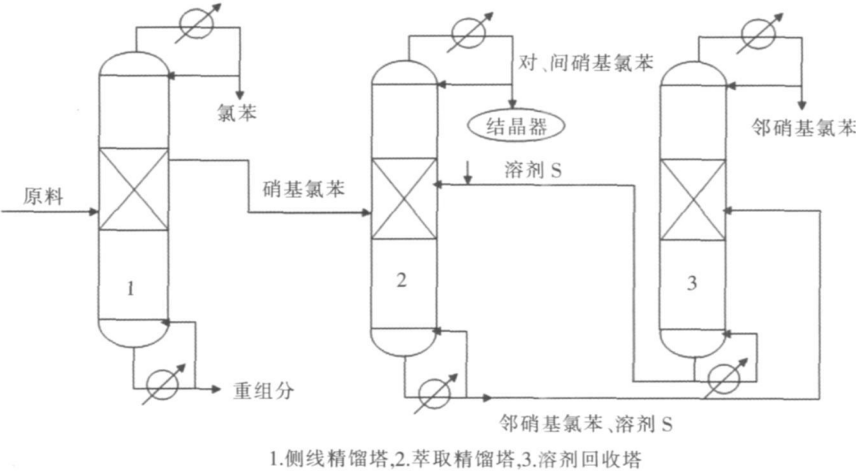


图 1 集成精馏工艺流程图

Fig.1 Integrated distillation process flow diagram

1.2 集成精馏工艺设计

具体工艺流程为:

(1)将原料加入自行设计的侧线精馏塔^[12],塔底加热,经预处理,塔顶出轻组分氯苯,塔底得重组分,硝基氯苯从侧线出料;

(2)将硝基氯苯粗产品打入萃取精馏塔, 萃取剂从塔顶加入; 萃取精馏塔塔顶得对位和间位硝基氯化苯(多对位), 将塔顶产品送入自行设计的连续结晶器^[13], 进一步分离得到纯度较高的对位和间位产品; 塔底为含有大量萃取溶剂和邻硝基氯苯的混合物;

(3)将萃取精馏塔塔底混合物经溶剂回收塔分离, 溶剂回收塔塔顶得到邻硝基氯苯产品, 塔釜为萃取溶剂, 再送入萃取精馏塔, 循环使用.

与传统工艺相比, 集成精馏工艺具有以下优点:

(1)采用侧线精馏的方法预处理硝基氯苯原料, 替代了传统工艺需要的两个精馏塔, 在预处理阶段实现明显节能.

(2)首次提出采用萃取精馏的方法分离邻、对硝基氯苯, 选择合适萃取溶剂增大各个组分之间的相对挥发度, 实现邻、对硝基氯苯较彻底的分离, 为之后的结晶过程创造良好条件.

(3)溶剂回收塔不仅能回收萃取溶剂使其循环使用, 同时得到高纯度的邻硝基氯苯.

2 原料预处理阶段的模拟计算

在上述工艺设计基础上, 通过 Aspen plus 软件, 模拟计算了原料(表 1)预处理阶段侧线精馏与传统两塔精馏的分离结果及设备参数, 进行对照比较, 分析不同工艺路线的优缺点.

2.1 预处理阶段的两种方案

(1)传统两塔流程

两塔流程 1: 原料经塔 1 塔底除去重组分二硝基氯苯, 塔顶馏分进入塔 2 经塔 2 塔顶除去轻组分氯苯, 最后得到的混合硝基氯苯产品从塔 2 的塔底采出.

两塔流程 2 原料经塔 1 塔顶除去轻组分氯苯, 塔底馏分进入塔 2 经塔 2 塔底除去重组分二硝基氯苯, 最后得到的混合硝基氯苯产品从塔 2 的塔顶采出.

(2)单塔侧线精馏

将原料加入侧线精馏塔, 塔底加热, 经预处理, 塔顶出轻组分氯苯, 塔底得重组分, 混合硝基氯苯产品从侧线出料.

2.2 Aspen plus 模拟结果

表 3 塔的工艺参数

Table 3 Technological parameters of tower

塔的工艺参数	两塔流程 1		两塔流程 2		单塔侧线流程
	塔 1	塔 2	塔 1	塔 2	
原料进料 / (kg/h)	10	/	10	/	10
理论板数	8	8	8	8	8
回流比	2	2	2.5	1.5	2
侧线出料板	/	/	/	/	4
塔顶压强 / Pa	1.013×10^5	1.013×10^5	1.013×10^5	1.013×10^5	1.013×10^5

表 4 模拟计算结果

Table 4 Calculation result

	两塔流程 1	两塔流程 2	单塔流程
混合硝基氯苯质量分数 / %	99.84	99.87	99.47
混合硝基氯苯收率 / %	98.59	96.12	93.17
能耗 / (GJ/h)	1.483×10^{-2}	1.079×10^{-2}	0.776×10^{-2}

由模拟结果可知, 与传统两塔流程相比, 单侧线塔处理量、产品纯度、得率相差不多, 节省设备投资近一半, 同时生产能耗亦大为降低.

3 结论

(1)提出了侧线精馏-萃取精馏-结晶相结合的新型集成精馏工艺用于混合硝基氯化苯的分离, 为该体系的分离提供了新的思路;

(2)混合硝基氯化苯原料的预处理可以采用侧线精馏工艺, 模拟计算结果表明, 该工艺相对传统流程

具备明显优势;

(3)模拟结果为后续实验研究打下了一定基础。

[参考文献](References)

- [1] 王训道, 赵文莲, 孙晓波. 恒沸精馏分离硝基氯苯的研究 [J]. 河南化工, 2002(12): 12-13
Wang Xunqiu Zhao Wenlian Sun Xiaobo Study on separation of nitrochlorobenzene by azeotropic rectification [J]. Henan Chemical Industry 2002(12): 12-13 (in Chinese)
- [2] 王相承, 柯佳雄, 孙成俊. 混硝基氯苯分离方法的研究 [J]. 化工时刊, 2001(6): 5-7
Wang Xiangcheng Ke Jiaxiong Sun Chengjun Progress in separating mixed nitrochlorobenzene [J]. Chemical Industry Times 2001(6): 5-7 (in Chinese)
- [3] 陈淑英, 毕香菊. 间硝基氯苯的合成工艺 [J]. 氯碱工业, 2000(5): 24-26
Chen Shuying Bi Xiangju The synthesis process of *m*-nitrochlorobenzene [J]. Chlor-Alkali Industry 2000(5): 24-26 (in Chinese)
- [4] 梁诚. 硝基氯苯生产现状与市场分析 [J]. 石油化工技术经济, 2007(2): 23-26
Liang Cheng Production situation and market analysis of nitrochlorobenzene [J]. Techno-Economics in Petrochemicals 2007(2): 23-26 (in Chinese)
- [5] 叶永恒. 硝基氯苯提纯工艺的革新 [J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 1995(4): 1-7
Ye Yongheng An improved purification process for nitrochlorobenzene [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology Natural Science Edition 1995(4): 1-7 (in Chinese)
- [6] 桂跃. 对邻硝基氯化苯分离工艺选择 [J]. 安徽化工, 1999(2): 38-39
Gui Yue The select in the process of separating *o*-nitrochlorobenzene and *p*-nitrochlorobenzene [J]. Anhui Chemical Industry 1999(2): 38-39 (in Chinese)
- [7] 王训道, 周彩荣, 钟贤. 恒沸减压精馏分离间硝基氯苯的研究 [J]. 河南化工, 1995(11): 11-13
Wang Xunqiu Zhou Cairong Zhong Xian Purification of *m*-nitrochlorobenzene by azeotropic vacuum distillation [J]. Henan Chemical Industry 1995(11): 11-13 (in Chinese)
- [8] 熊振湖, 邢文康. 硝基氯苯异构体分离精制 [J]. 天津化工, 1997(4): 25-29
Xiong Zhenhu Xing Wenkang Separation and purification of chloronitrobenzene isomers [J]. Tianjing Chemical Industry 1997(4): 25-29 (in Chinese)
- [9] 刘范嘉, 张卫江, 张志刚, 等. 熔融结晶法回收硝基氯苯精馏废液的研究 [J]. 化学工程, 2007, 35(4): 10-13
Liu Fanjia Zhang Weijiang Zhang Zhigang Study on the recovery of nitrochlorobenzene from rectification waste by means of melt crystallization [J]. Chemical Engineering 2007, 35(4): 10-13 (in Chinese)
- [10] 林韬, 张卫江, 肖梦然, 等. 熔融结晶分离提纯对间硝基氯苯的研究 [J]. 天津大学学报, 2007, 40(4): 444-448
Lin Tao Zhang Weijiang Xiao Mengran Purification of *p*-nitrochlorobenzene and *m*-nitrochlorobenzene by melt crystallization [J]. Journal of Tianjin University 2007, 40(4): 444-448 (in Chinese)
- [11] 王相承, 柯佳雄, 凌育梅. 溶解度法分离邻、对硝基氯苯的研究 [J]. 化工时刊, 2006, 20(9): 1-3
Wang Xiangcheng Ke Jiaxiong Ling Yumei The optimum solvent in the process of separating *o*-nitrochlorobenzene and *p*-nitrochlorobenzene [J]. Chemical Industry Times 2006, 20(9): 1-3 (in Chinese)
- [12] 顾正桂, 林军. 连续侧线出料法提取酮康唑生产中乙酸乙酯的方法: 中国, CN200710133864.0 [P]. 2008-03-26
Gu Zhenggui Lin Jun With the method of lateral line straight Ethyl acetate was extracted from ketoconazole China CN200710133864.0 [P]. 2008-03-26 (in Chinese)
- [13] 顾正桂. 多级分段连续结晶器: 中国, CN200520077681.8 [P]. 2007-01-10
Gu Zhenggui Multistage continuous crystallizer China CN200520077681.8 [P]. 2007-01-10 (in Chinese)

[责任编辑: 严海琳]