

文章编号: 1005-8893 (2001) 02-0026-04

邻、对氯甲苯的精馏分离计算^{*}

范正明, 邱滔

(江苏石油化工学院 精细化工研究所, 江苏 常州 213016)

摘要: 计算了精馏分离法对于不同的邻、对氯甲苯的分离要求所需的理论板数, 比较了两塔流程与三塔流程的优缺点; 选择三塔流程进行手工计算和 ASPEN PLUS 计算机程序计算, 得出了满意的结论。

关键词: 邻氯甲苯; 对氯甲苯; 分离; 方法; 计算

中图分类号: TQ 028.1⁺3 文献标识码: A

甲苯经催化氯化后所得氯甲苯为邻、间、对位异构体的混合物。氯甲苯广泛用于杀虫剂、合成酯类、染料、感光材料等化学药品^[1]。邻氯甲苯用于制备邻氯苯甲醛、邻氯苯甲酸、邻氯苯腈、邻氯苯甲酰氯^[2]等有机中间体。对氯甲苯用于制备农药杀虫剂、农药除草剂、农药植物生长调节剂、染料和医药等的中间体^[3]。国内邻、对氯甲苯的生产规模较小, 而分离方法有分子筛吸附分离法^[1]、降膜冷冻结晶法^[4]、磺化分离法, 溶剂萃取分离法、环状糊精法、精馏-结晶联合法^[3]等。作者主要考虑国内目前的生产装置中常用的分离方法, 产品含量较低。为了得到含量在 99% 以上的产品, 常采用混合分离方法, 而在我们的工程项目中, 经过实验只采用精馏方法, 在降低成本的基础上可获得高纯度的产品, 通过实验和计算说明精馏方法的可靠性。

1 精馏分离法

根据文献 [1, 3, 4, 5] 介绍, 通过对各种分离方法简单比较, 我们选择精馏分离方法。

精馏分离工艺过程简单, 技术成熟可靠, 生产成本低廉, 三废几乎没有, 易于工业化生产。甲苯经催化氯化后得到的混合氯甲苯, 其中含有甲苯和微量二氯甲苯, 具体数据见表 1, 因为间氯甲苯在

氯化过程中就控制其含量要求, 且采用精馏或结晶分离方法, 从技术和经济上来看, 要分离间氯甲苯是不可能的, 一般不予分离, 而只是在反应过程中加以控制。反应液先经初馏后除去未反应的甲苯及二氯甲苯, 再进行邻、对氯甲苯的分离。在计算过程中, 因间氯甲苯与对氯甲苯的沸点非常接近, 精馏法无法分离, 因此将间氯甲苯计入对氯甲苯中进行计算。据文献 [3] 报道, 用两塔串联可依次分出邻、对位体, 两塔合计理论板数在 250 块左右, 单塔高度超过 30 米, 操作回流比大于 20, 对位体含量大约在 95%。我们为了得到高纯度的邻、对位体, 采用三塔精馏流程。

表 1 氯化反应终点数据

投料甲 苯/g	Cat/g	x				
		甲苯	邻氯甲苯	间氯甲苯	对氯甲苯	杂质
100	0.5	12.44	46.63	0.06	40.87	
100	0.5	19.98	41.85	0.24	37.73	0.20
100	0.4	20.61	41.52	0.25	37.36	0.26
100	0.4	15.77	44.05	0.25	39.73	0.20
200	0.6	17.83	42.23	0.30	38.89	0.75
200	0.8	16.43	43.36	0.28	38.98	0.95

1.1 精馏液组成

氯化液经初馏后组成如表 2 所示。

* 收稿日期: 2001-04-23

作者简介: 范正明 (1964-), 男, 江苏昆山人, 工程师, 主要从事精细化工产品的开发与工业化实施。

表 2 初馏后氯化液组成

组分	kg/h	w	kmol/h	x
甲苯	0.23	0.07	0.002 6	0.10
邻氯甲苯	172.20	51.93	1.360 3	51.93
对氯甲苯	158.73	47.87	1.253 9	47.87
2, 4-DC T	0.42	0.13	0.002 6	0.10
总计	331.58	100.00	2.614 9	100.00

据文献 [5, 6], 在塔顶 95 °C 和 100 mmHg 下, 塔顶相对挥发度 $\alpha_{顶} = 1.091 0$, 在塔釜温度为 120 °C 条件下, 塔釜相对挥发度 $\alpha_{釜} = 1.082 9$, 取 $\alpha_{平均} = (\alpha_{顶} + \alpha_{釜}) / 2 = 1.087 0$, 按 Fensk 方程计算最小理论板数:

$$N_m = \frac{\log \left[\left(\frac{x_{i,D}}{1-x_{i,D}} \right) \cdot \left(\frac{1-x_{i,W}}{x_W} \right) \right]}{\log \alpha_{平均}} - 1$$

1.2 最小理论板数的计算

按塔顶邻氯甲苯, 塔釜对氯甲苯含量相等, 计算最小回流比 R_m , 取适宜回流比 $R = 1.25R_m$, 计算理论板数见表 3。

表 3 理论板数

x_D	90.0	95.0	97.0	98.0	98.5	99.0	99.5	99.7
N_m	53	71	84	94	100	110	127	139
R_m	17.32	19.73	20.69	21.15	21.41	21.65	21.90	21.97
R	22	25	26	27	27	27	28	28
N	116	129	154	169	182	203	233	250

通过计算可知, 不同分离要求下所需的最小理论板数, 随着对产品质量要求的提高, 精馏塔所需的最小理论板数将明显增加, 且用 Ellis 气液平衡蒸馏器测得活度系数 $\gamma_{邻}$ 、 $\gamma_{对}$ 均为 1.00, 证实邻氯甲苯—对氯甲苯系统可以作为理想溶液来处理。

2 两塔流程与三塔流程的比较

2.1 两塔流程

从表 3 中可以看出, 按产品纯度 99.5% 计, 全塔理论板数为 233 块, 进料板在第 115 块, 全塔分为两塔串联流程 (如图 1), 对位塔塔顶的气相从 40 米左右的高度直接回入邻位塔塔釜, 存在保温效果的问题, 如不能做到绝热, 将严重影响两塔的气液平衡, 尽管计算过程中邻、对氯甲苯含量为 99.5%, 但在实际操作中, 因较难控制, 一般邻氯甲苯含量为 98.5%, 而对氯甲苯含量在 97% 左右。

虽然从设备投资费用来看, 三塔流程要大一些, 在能耗上基本相同, 主要从分离要求和控制的

工业实现, 现在一般采用三塔流程。

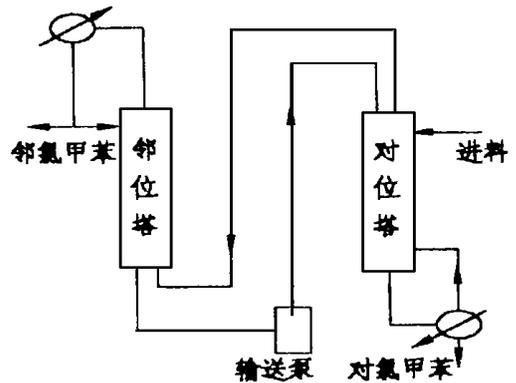


图 1 两塔串联流程工艺简图

2.2 三塔流程

三塔流程 (如图 2) 将精馏液进入粗分塔, 先分离得到粗邻、对氯甲苯, 分别进入邻位塔和对位塔。经精馏分别从邻位塔塔顶得到邻氯甲苯, 对位塔塔釜得到对氯甲苯, 两塔的塔釜、塔顶液回入粗分塔重新进行分离。

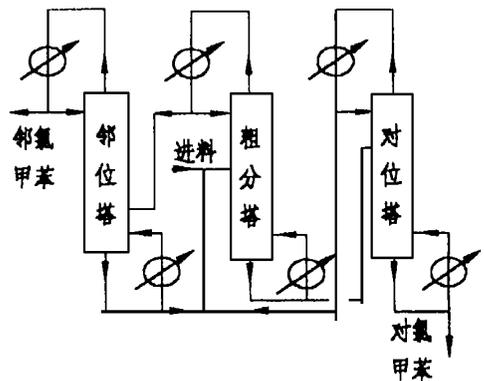


图 2 三塔流程工艺简图

3 工艺设计的手工计算

3.1 物料衡算

按进料液组成, 邻、对位体按清晰分割, 为了使三塔在制造过程中高度基本相同, 经估算确定粗分塔塔顶邻氯甲苯、塔釜对氯甲苯含量均为 97%, 邻、对氯甲苯产品含量控制在 99.5% 以上。计算过程中将邻位塔塔釜、对位塔塔顶物料回入粗分塔进料, 并控制返回量相对误差 < 1%, 经三次计算, 各塔物料平衡数据见表 4~表 7, 进料组成见表 2。

表4 返回后粗分塔总进料液组成

组分	粗分塔总进料			
	kg/h	w	kmol/h	x
甲苯	0.23	0.07	0.0026	0.095
邻氯甲苯	179.21	51.82	1.4157	51.82
对氯甲苯	165.96	47.99	1.3110	47.99
2, 4-DCT	0.42	0.12	0.0026	0.095
合计	345.82	100.00	2.7319	100.00

表5 粗分塔塔顶塔釜物料数据

组分	塔顶液		塔釜液	
	kmol/h	x	kmol/h	x
甲苯	0.0026	0.18		
邻氯甲苯	1.3764	96.82	0.0393	3.00
对氯甲苯	0.0426	3.00	1.2684	96.80
2, 4-DCT			0.0026	0.20
合计	1.4216	100.00	1.3103	100.00

表6 邻位塔塔顶塔釜物料数据

组分	塔顶液		塔釜液	
	kmol/h	x	kmol/h	x
甲苯	0.0026	0.19		
邻氯甲苯	1.3576	99.61	0.0188	32.03
对氯甲苯	0.0027	0.20	0.0399	67.97
合计	1.3629	100.00	0.0587	100.00

表7 对位塔塔顶塔釜物料数据

组分	塔顶液		塔釜液	
	kmol/h	x	kmol/h	x
邻氯甲苯	0.0368	68.02	0.0025	0.20
对氯甲苯	0.0173	31.98	1.2511	99.59
2, 4-DCT			0.0026	0.21
合计	0.0541	100.00	1.2562	100.00

3.2 理论板数的计算

采用饱和液体进料, 由 $\sum \frac{\alpha_i x_{i,F}}{\alpha_i - \theta} = 0$ 试差求解出 θ , 代入 $R_m = \sum \frac{\alpha_i x_{i,D}}{\alpha_i - \theta} - 1$, 得出最小回流比 R_m , 再取回流比 $R = 1.25 R_m$, 同前公式求出 N_m , N , 各塔计算结果见表8。

表8 各塔理论板数的计算

塔名	θ	R_m	R	N_m	N	n_m	n
粗分塔	1.04	20.64	26	81.62	151.65	39.07	73.55
邻位塔	1.0024	10.97	14	74.46	136.50	24.50	46.11
对位塔	1.08415	254.63	318	82.52	151.84	49.72	92.71

上述计算得出的理论板数, 我们采用玻璃线圈填料设计一个小型实验装置(流程采用三塔流程, 只是实验装置仅用一塔, 塔内径为 25 mm, 塔高 2 000 mm, 填料高度 1 600 mm, 理论板数约为 144

块), 投料进行试验, 经操作和分析后情况良好, 能达到所需的分离要求。有关数据见表9。

表9 精馏模拟实验数据

精馏塔	序号	x			
		甲苯	邻氯甲苯	对氯甲苯	2, 4-二氯甲苯
粗分塔	1	0.02	96.70	3.10	
	2	0.15	97.74	2.11	
	3	0.17	96.63	3.2	
	平均	0.17	97.02	2.81	
粗分塔塔釜	1		3.20	96.60	0.20
	2		3.12	96.65	0.23
	3		2.25	97.50	0.25
	平均		2.86	96.92	0.22
邻位塔	1	0.28	99.41	0.31	
	2	0.22	99.58	0.20	
	3	0.18	99.70	0.12	
	平均	0.23	99.56	0.21	
对位塔	1		0.26	99.45	0.29
	2		0.12	99.64	0.24
	3		0.25	99.50	0.25
	平均		0.21	99.53	0.26

4 计算机计算

我们采用 ASPEN PLUS 计算机程序对氯化液分离系统进行了计算, 计算模拟物料流程见图3, 起始物料见表2, 返回物料 S_{05} , S_{06} 相对误差 $< 0.5\%$, 具体计算结果见表10。

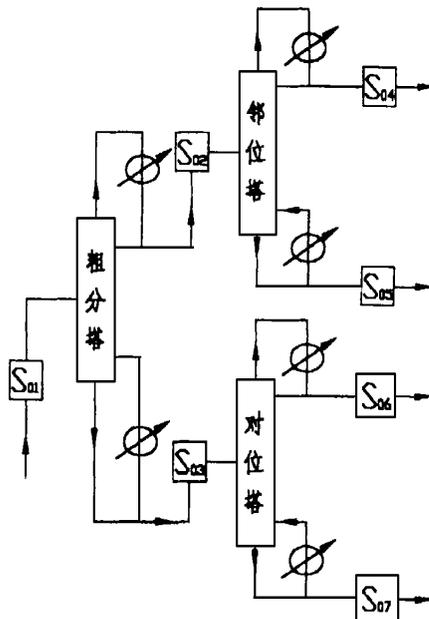


图3 计算模拟物料流程图

表 10 分离塔系物料平衡

项目	流股						
	S_{01}	S_{02}	S_{03}	S_{04}	S_{05}	S_{06}	S_{07}
温度/℃	100.0	94.1	115.3	93.9	113.9	94.4	115.7
压力/mmHg	120	96	192	96	185	96	193
流量/(kg/h)	345.82	179.86	165.96	172.43	7.43	6.85	159.11
流量/(kmol/h)	2.732	1.422	1.310	1.363	0.059	0.054	1.256
x (甲苯)	0.095	0.182	0	0.191	0	0	0
x (邻氯甲苯)	51.82	96.25	3.61	99.60	18.49	87.46	0
x (对氯甲苯)	47.99	3.57	96.18	0.21	81.51	12.54	99.79
x (2, 4-二氯甲苯)	0.095	0	0.210	0	0	0	0.210

5 结 论

(1) 计算结果表明, 以精馏法采用三塔连续精馏, 完全能够从混氯甲苯中得到高纯度的邻氯甲苯和对氯甲苯。(2) 从表 2 可知, 随着对产品质量要求的提高, 精馏塔所需理论板数将明显增加, 特别是对于纯度达 99% 以上, 理论板数增加更多。(3) 采用手工简捷法计算与 ASPEN PLUS 计算机程序计算, 数据基本相同。

参考文献:

- [1] 梁光兴, 李茂林, 李栋林. 分子筛吸附分离混合氯甲苯的研究 [J]. 石油化工, 1998 17 (3): 201-204.
- [2] 魏文德. 有机化工原料大全 (第三卷) [M]. 北京: 化学工业出版社, 1989. 540-545.
- [3] 曹光宏. 对氯甲苯的合成与分离 [J]. 广东化工, 1993 (1): 18-21.
- [4] 陈德彬. 降膜冷冻结晶法精制对氯甲苯 [J]. 湖南化工, 1996 26 (1): 43-45, 48.
- [5] 朱旭容. 邻氯甲苯-对氯甲苯二元体系的汽液平衡 [J]. 南京化工学院学报, 1994, 13 (3): 70-75.
- [6] 卢焕章. 石油化工基础数据手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1982. 464-469.
- [7] 徐崇嗣, 陆震维, 朱有庭, 等. 塔填料产品及技术手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1995. 603-604.

The Distillation Separation Process of Ortho- and Para-Chlorotoluene

FAN Zheng-ming, QIU Tao

(Department of Fine Chemical, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

Abstract: The paper calculates the theoretical tray demand for the different desired separation of the ortho- and para-chlorotoluene, and makes a comparison between the two-tower and three-tower technological process. The writer selects the three-tower technological process and makes a theoretical calculation by hand and software-ASPEN PLUS in computer, the result is satisfactory.

Key words: o-chlorotoluene; p-chlorotoluene; separation; method; calculation