

# 粗吡啶精制吡啶系列产品节能型工艺技术 技术研发

杨万典\*, 王佳兵, 刘勇军, 陶 荣, 李晓翔  
(中建安装集团有限公司, 江苏 南京 210049)

**摘要:**研究了以煤焦油来源的粗吡啶为原料精制获得吡啶系列产品的节能型工艺技术。预分馏塔轻、重组分进行馏程分割采出,以避免三甲基吡啶等重组分长流程高温加热;利用热耦合技术,总加热热负荷可节省 38.4%,总冷凝热负荷可降低 32.3%,同时预分馏塔塔顶冷凝器产生 1 813.5 kW 热量的低压蒸汽,且可省去甲基吡啶塔、二甲基吡啶塔和苯胺塔塔顶冷凝器等设备。运用 Aspen Plus 软件模拟计算并设计精制吡啶系列产品工艺流程,提出各个精馏塔的操作参数,最终获得高纯度吡啶系列产品。

**关键词:**吡啶;馏程分割;热耦合精馏;节能工艺

中图分类号:TQ023.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)S-0264-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.S.059

## Development of energy-saving purification process for production of pyridine series products by refining crude pyridines

YANG Wan-dian\*, WANG Jia-bing, LIU Yong-jun, TAO Rong, LI Xiao-xiang

(China Construction Industrial & Energy Engineering Group Co., Ltd., Nanjing 210049, China)

**Abstract:** The energy-saving technologies are studied for producing pyridine series products by refining crude pyridine materials that come from coal tar. Light and heavy components are respectively extracted from the pre-fractionator so that several heavy components, such as trimethylpyridine, will not be heated in a long high-temperature flow path. By undertaking the heat integrated technology, the total heat load of the reboilers can be saved by 38.4% and the total heat load of the condensers can be reduced by 32.3%. In the meanwhile, the condenser at the top of the pre-fractionator can generate low-pressure steam with 1 813.5 kW of heat capacity. Furthermore, the condensers at methyl pyridine tower, dimethyl pyridine tower and aniline tower can be cancelled. Aspen Plus software is utilized to simulate and design the purification process for refining pyridine series products. The operating parameters for each distillation column are provided from the simulation, and the final pyridine series products with qualified purity are obtained.

**Key words:** pyridine; distillation range segmentation; heat integrated distillation; energy-saving process

煤焦油中含有一定量的粗吡啶类原料,如吡啶、邻甲基吡啶、二甲基吡啶、三甲基吡啶等化合物<sup>[1]</sup>。这些化合物含量虽然不是很高,但都属于高附加值的原料或中间体<sup>[2-3]</sup>,而合成这类物质需要付出较高的经济成本和环境成本。

国内外文献重点集中在吡啶-水的精馏分离,主要有共沸精馏和萃取精馏等<sup>[3-7]</sup>,对高纯吡啶系列产品的精馏鲜有报道。目前,采用三塔精馏可获得吡啶和 2-甲基吡啶产品<sup>[8]</sup>,国内专利也公开了一种煤焦油提取吡啶类化合物的方法<sup>[9]</sup>,通过脱水脱渣和精馏精制得到吡啶类化合物,但二者对后续精制吡啶系列产品尚无研究,特别是对亟需的节能

降耗型吡啶系列产品工业化连续精制工艺未做研究。

本文以某化工装置脱水脱渣生产的粗吡啶物料为原料进行精馏精制吡啶系列产品。根据工程经验,利用预分馏塔进行轻重馏分分割,并使用 Aspen Plus 软件对工艺过程进行模拟计算和工艺热耦合,设计一条能够生产高质量吡啶类产品且连续稳定运行的工艺路线。

## 1 原料产品分析

本文所用粗吡啶物料组成和产品质量要求详见表 1。由表 1 可知,邻甲基吡啶与 2,6-二甲基吡啶

表1 粗吡啶物料组成和产品质量要求

组分	常压沸点/℃	原料质量分数/%	产品质量要求/%					
			吡啶	邻甲基吡啶	甲基吡啶 <sup>①</sup>	二甲基吡啶	三甲基吡啶	喹啉
轻苯类	80.1	300 mg/L						
吡啶	115.3	51.76	≥99.5					
邻甲基吡啶	129.4	4.73	≤0.5	≥99				
2,6-二甲基吡啶	144.1	4.46			≥97			
间对甲基吡啶	144.1	8.93		≤0.3	≥97			
邻乙基吡啶	149.5	0.38						
2,4-二甲基吡啶	158.4	8.91				≥97		
2,3,6-三甲基吡啶	170.6	7.61				≤0.01	≥95	
茚满	178.0	0.13						
苯胺 <sup>②</sup>	184.0	7.31						
苄胺 <sup>②</sup>	184.5	3.03						
间甲基苯胺	203.4	2.50						
喹啉	237.2	0.24						≥99

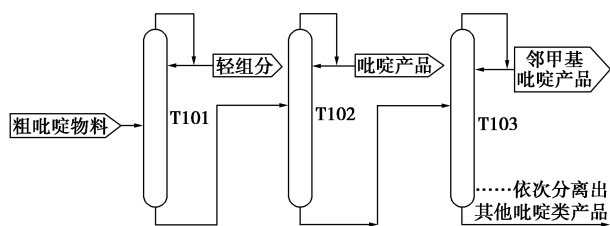
注:①甲基吡啶产品要求为2,6-二甲基吡啶和间对甲基吡啶之和;②苯胺和苄胺馏分含量未做要求。

沸点相差14.7℃,2,3,6-三甲基吡啶相对2,4-二甲基吡啶沸点升高12.2℃,则预分馏塔馏程分割依此沸点相差较大的两处进行轻重组分分馏。

## 2 工艺设计与优化

### 2.1 流程设计

传统吡啶系列产品精制工艺是按照组分从轻到重依次分离出吡啶、邻甲基吡啶、甲基吡啶及其他吡啶类产品<sup>[8]</sup>。简要工艺流程为:首先,脱水脱渣后吡啶物料送至脱苯塔(T101),经过精馏分离后,苯等轻组分从塔顶采出,吡啶类物料从塔釜抽出至吡啶塔(T102);吡啶塔中吡啶经过精制后由塔顶得到吡啶产品,甲基吡啶等物料在塔釜采出至邻甲基吡啶塔(T103);邻甲基吡啶塔顶部获得邻甲基吡啶产品,塔釜的其他吡啶类物料再送至其他精馏塔,具体流程如图1所示。

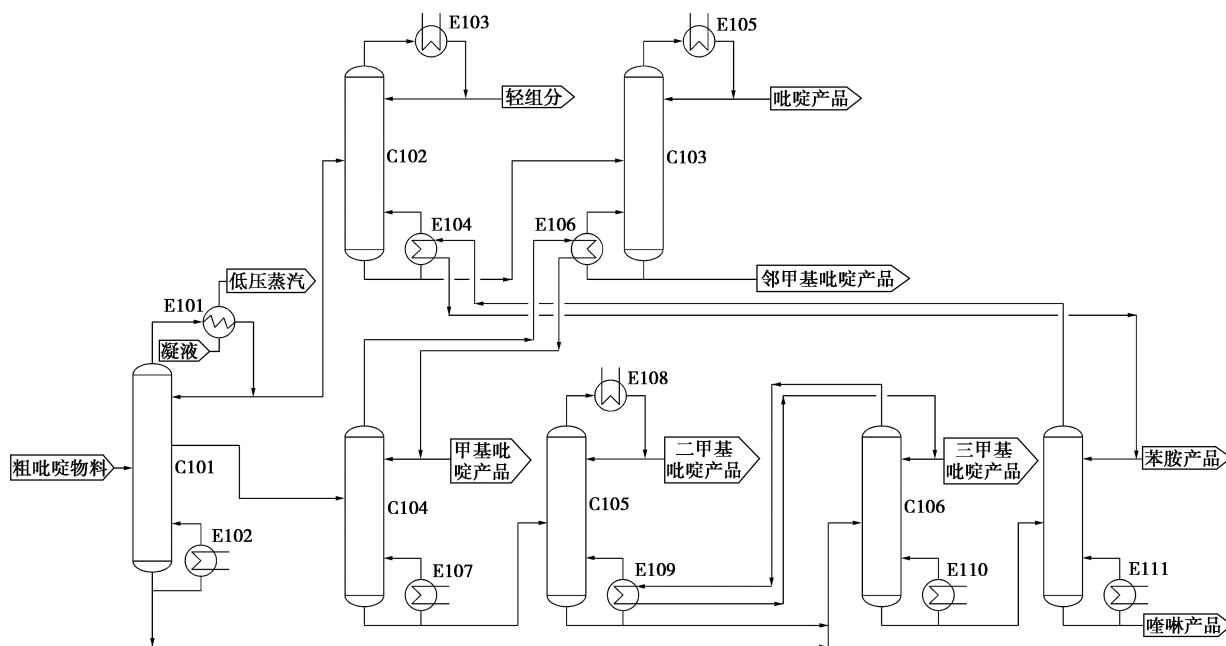


T101—脱苯塔;T102—吡啶塔;T103—邻甲基吡啶塔

图1 传统吡啶系列产品精制工艺流程图

从上述工艺流程可以看出,重吡啶类组分在精馏塔釜中长流程蒸煮,存在物料聚合问题,导致设备和工艺管道无法长时间连续操作;精馏塔依次处理原料,且前段精馏塔同时处理了重物料,精馏塔系统设备投资大;前序精馏塔由于存在高沸点的吡啶类组分,塔釜温度高,温位梯级利用的热耦合无法实现。

结合原料分析和产品要求,吡啶类产品精制节能型工艺流程设计如图2所示。吡啶物料送至预分馏塔(C101),塔顶气相经蒸汽冷凝后进入吡啶脱轻塔(C102),吡啶脱轻塔塔顶气相冷凝后采出轻组分;吡啶脱轻塔塔釜物料继续进入吡啶塔(C103)进行精馏,吡啶塔塔顶和塔釜分别获得吡啶和邻甲基吡啶产品。预分馏塔侧线采出物料首先进入甲基吡啶塔(C104),甲基吡啶塔塔顶获得甲基吡啶产品,其塔釜物料则进入二甲基吡啶塔(C105);经精馏精制后,二甲基吡啶塔塔顶获得二甲基吡啶产品而其塔釜物料则进入三甲基吡啶塔(C106)进行后续精制。预分馏塔塔釜物料与二甲基吡啶塔塔釜物料混合进入三甲基吡啶塔精馏,其塔顶获得三甲基吡啶产品,塔釜物料则进入苯胺塔(C107)进行精制,塔顶得到苯胺和苄胺物料,塔釜则获得喹啉产品。



C101—预分馏塔; C102—吡啶脱轻塔; C103—吡啶塔; C104—甲基吡啶塔; C105—二甲基吡啶塔; C106—三甲基吡啶塔; C107—苯胺塔; E101—预分馏塔塔顶冷凝器; E102—预分馏塔再沸器; E103—吡啶脱轻塔塔顶冷凝器; E104—吡啶脱轻塔再沸器; E105—吡啶塔塔顶冷凝器; E106—吡啶塔再沸器; E107—甲基吡啶塔再沸器; E108—二甲基吡啶塔塔顶冷凝器; E109—二甲基吡啶塔再沸器; E110—三甲基吡啶塔再沸器; E111—苯胺塔再沸器

图 2 吡啶类产品精制节能型工艺流程图

## 2.2 流程模拟

由表 1 中的组分可知,混合物料呈弱碱性,本文热力学计算方法选用 UNI-Q-RK 物性方法进行物料的气液平衡计算。考虑到物料中吡啶类组分沸点较高,除预分馏塔(产生低压蒸汽回收热量)外的精馏塔塔顶应采用真空操作。

### 2.2.1 模拟计算

为了得到优化工艺设计,本文运用 Aspen Plus 模拟计算,分析了预分馏塔采出、各精馏塔操作压力和热耦合换热器,最终得出优化的工艺参数,并计算了换热匹配的能量利用效果。以粗吡啶物料流量 6 570 kg/h 为基准进行各个精馏塔的模拟计算与热耦合匹配。

### 2.2.2 模拟分析与讨论

#### (1) 预分馏塔采出分析

根据表 1 原料分析,基于预分馏塔物料平衡,以轻苯类、吡啶和邻甲基吡啶作为轻馏分,2,6-二甲基吡啶至 2,4-二甲基吡啶组分作为中间馏分,其余沸点较高的组分作为重馏分。以上各馏分采出量分别为 3 712、2 000 和 858 kg/h,此时控制塔顶压力在 0.012 MPaG,计算得到塔顶气相冷凝后温度为 120℃,满足塔顶冷凝器产生低压蒸汽回收热量的

需求。

预分馏塔另一个需控制的关键点是在轻馏分中 2,6-二甲基吡啶及更重组分的含量应尽量少,否则吡啶塔的精馏难度增大,会导致邻甲基吡啶产品不合格。进料含量中吡啶含量高,进料位置应在中上部,并需要较高的精馏段来分离 2,6-二甲基吡啶及更重组分,中间馏分则应在提馏段采出,避免混有轻馏分。经过调试,选定预分馏塔理论板数为 90 块,进料位置在第 45 块,侧采位于第 65 块,在回流比为 3 的工况下,轻馏分中含有很少的中间馏分,满足工艺设计要求。

#### (2) 精馏塔操作压力分析

在组分不变的前提下,处于气液平衡的物料泡点和露点受操作压力的影响。压力越高,泡点和露点温度越高,反之则越低。工程上因为公用工程的温位,特别是加热蒸汽的限制,精馏过程中精馏塔塔顶需选取合适的操作压力以节省装置的能耗和投资。

吡啶物料中沸点最低的组分是吡啶,在吡啶脱轻塔塔顶冷凝处于低温位。利用 Aspen Plus 查得吡啶 98.8℃ 时的蒸汽压为 -0.040 MPaG。该温度下冷凝器冷源使用水冷或空冷均可,吡啶脱轻塔塔顶压力取 -0.040 MPaG。吡啶物料中沸点最高的

组分是喹啉,使用蒸汽加热控制在 190℃ 左右最佳。利用 Aspen Plus 查询喹啉 188.0℃ 时的蒸汽压力为 -0.072 MPaG,考虑到精馏塔的压降,苯胺塔塔顶压力取 -0.080 MPaG。此压力下,苯胺沸点约为 132.5℃,可作为加热热源。其余精馏塔操作压力及温度均可优化调整。

### (3) 热耦合换热器分析

热耦合精馏工艺在分离相对挥发度较小(沸点差较小)的物系时,相比于常规精馏表现出良好的节能效果和经济优势<sup>[10-11]</sup>。高温物料加热低温物料,省去冷却高温物料所需的冷量,同时节省低温物料加热用的热量,实现节能降耗的目的,同时节省了换热器。

热耦合精馏工艺不仅要考虑温位的匹配,还需要两侧热负荷相近。通过初步模拟计算,在产品纯度符合要求时,各精馏塔冷凝器和再沸器热负荷如表 2 所示。

表 2 初步精馏塔冷凝器和再沸器热负荷

热负荷/ kW	C101	C102	C103	C104	C105	C106	C107	合计
冷凝器	1813.5	128.8	1431.2	1427.0	383.4	435.6	139.3	5758.8
再沸器	1034.1	96.9	1401.5	1406.1	362.4	431.0	117.8	4849.8

由表中热负荷进行热耦合工艺匹配,结果如图 2 所示。甲基吡啶塔(C104)的塔顶气相经吡啶塔塔釜再沸器(E106)加热吡啶塔(C103)塔釜物料,同时甲基吡啶塔的塔顶气相冷凝;三甲基吡啶塔(C106)塔顶气相与二甲基吡啶塔(C105)的再沸器(E109)物料进行热耦合;苯胺塔(C107)塔顶气相经吡啶脱轻塔再沸器(E104)进行冷凝放热达到加热吡啶脱轻塔(C102)塔釜物料的目的。

### 2.3 工艺计算结果

根据以上结论进行模拟流程建模,如图 3 所示。经过参数调整,计算结果如表 3 和表 4 所示。

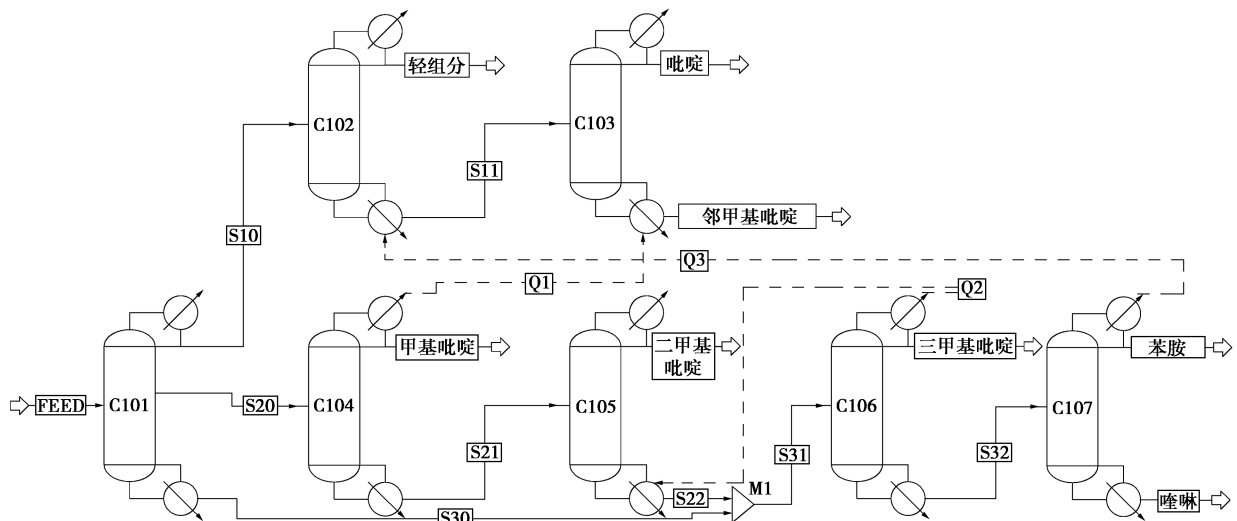


图 3 模拟计算工艺流程图

表 3 精馏塔计算操作参数

参数	C101	C102	C103	C104	C105	C106	C107	合计
总理论板数	90	90	120	120	90	100	60	
进料位置	45/65	45	60	60	45	50	30	
塔顶压力/MPaG	0.012	-0.040	-0.060	-0.040	-0.080	-0.040	-0.080	
塔底压力/MPaG	0.022	-0.030	-0.045	-0.025	-0.070	-0.030	-0.072	
塔顶采出量/(kg·h <sup>-1</sup> )	3712/2000	10	3398	905	585	508	844	
冷凝器负荷/kW	1813.5	171.2	1456.6	(1427.0)	456.6	(435.6)	(139.3)	3897.9
再沸器负荷/kW	1034.1	(139.3)	(1427.0)	1406.0	(435.6)	431.0	117.8	2988.9
塔顶温度/℃	120	98	87	126	108	152	135	
塔釜温度/℃	191	104	110	153	137	174	188	

表 4 工艺物料计算结果

参数	进料	产品							
		轻组分	吡啶	邻甲基吡啶	甲基吡啶	二甲基吡啶	三甲基吡啶	苯胺和苄胺馏分	喹啉
温度/℃	153	97.5	87	109.6	125.9	107.5	152.2	135.2	188
压力/MPaG	0.020	-0.040	-0.060	-0.045	-0.040	-0.080	-0.040	-0.080	-0.072
流量/(kg·h <sup>-1</sup> )	6570	10	3398	304	905	585	508	844.4	15.6
质量分数									
轻苯类	0	0.015	0	0	0	0	0	0	0
吡啶	0.518	0.985	0.998	0	0	0	0	0	0
邻甲基吡啶	0.047	0	0.002	0.992	0.002	0	0	0	0
2,6-二甲基吡啶	0.045	0	0	0	0.324	0	0	0	0
间对甲基吡啶	0.089	0	0	0.004	0.647	0	0	0	0
邻乙基吡啶	0.004	0	0	0.004	0.027	0	0	0	0
2,4-二甲基吡啶	0.089	0	0	0	0	1	0.001	0	0
2,3,6-三甲基吡啶	0.076	0	0	0	0	0	0.983	0.001	0
萘满	0.001	0	0	0	0	0	0.016	0	0
苯胺	0.073	0	0	0	0	0	0	0.569	0
苄胺	0.030	0	0	0	0	0	0	0.236	0
间甲基苯胺	0.025	0	0	0	0	0	0	0.194	0
喹啉	0.002	0	0	0	0	0	0	0	1

从图 3 和表 3 结果可以看出,热耦合换热器的操作参数分别为:吡啶脱轻塔再沸器(E104)的高低温位是 135 和 104℃,温差 31℃,热负荷为 139.3 kW;吡啶塔塔釜再沸器(E106)的高低温位是 126 和 110℃,温差 16℃,热负荷为 1 427.0 kW;二甲基吡啶塔再沸器(E109)的高低温位是 152 和 137℃,温差 15℃,热负荷为 435.6 kW。温差适宜,热耦合工艺可行。总加热热负荷从 4 849.8 kW 下降到 2 988.9 kW,节省了 38.4%的热量,同时总冷凝热负荷由 5 758.8 kW 减少至 3 897.9 kW,降低 32.3%。预分馏塔塔顶冷凝器(E101)还可以产生 1 813.5 kW 热量的低压蒸汽,达到回收热量的目的。

整个工艺流程模拟计算表明,粗吡啶精制节能增效型工艺可获得质量合格的吡啶系列产品,如表 4 中所示。吡啶塔塔顶和塔釜分别获得 3 398 kg/h 纯度 99.8%的吡啶产品和 304 kg/h 纯度 99.2%的邻甲基吡啶产品;甲基吡啶塔顶上采出 905 kg/h 的 97.1%甲基吡啶产品;二甲基吡啶塔得到 585 kg/h 高纯二甲基吡啶产品;三甲基吡啶塔可以产出 508 kg/h 的 98.3%三甲基吡啶产品;苯胺塔塔顶和塔底分别获得 844.4 kg/h 苯胺和苄胺馏分与

15.6 kg/h 高纯喹啉产品。

利用预分馏塔轻重组分分馏设计的粗吡啶热耦合精制工艺,还节省了 3 台换热器和减轻了前序精馏塔的处理负荷,降低了设备投资。本工艺避免了重组分长流程加热,是一条可连续化且稳定的粗吡啶精制吡啶系列产品节能型工艺技术路线。

### 3 结论

(1) 依据粗吡啶物料特性,采用轻重馏分割,避免三甲基吡啶等重组分长流程高温加热,并为精馏热耦合提供切实可行的轻重物料。

(2) 运用热耦合技术,总加热热负荷从 4 849.8 kW 下降到 2 988.9 kW,节省了 38.4%的热量,同时总冷凝热负荷由 5 758.8 kW 减少至 3 897.9 kW,降低了 32.3%。预分馏塔塔顶冷凝器产生 1 813.5 kW 热量的低压蒸汽,达到回收热量的目的。同时省去甲基吡啶塔、二甲基吡啶塔和苯胺塔冷凝器,降低了设备投资。

(3) 利用 Aspen Plus 软件对工艺进行了模拟计算,获得质量分数为 99.8%的吡啶产品、99.2%的邻甲基吡啶产品、超过 97.1%的甲基吡啶产品、高纯

(下转第 271 页)

表2 模拟计算结果

项目	改造前	改造后	变化幅度/%
原料气预冷后温度/°C	40	40	
原料气分离器分离温度/°C	40	25	
预冷器B原料气出口温度/°C	17	25	
预冷器D原料气出口温度/°C	-8.5	0	
新建换热器原料气出口温度/°C	—	-8.5	
乙二醇注入量/(kg·h <sup>-1</sup> )	5417	2479	-54.2
J-T阀后温度/°C	-27	-27	
液化气产量/(t·d <sup>-1</sup> )	154.6	142.9	-7.6
轻烃产量/(t·d <sup>-1</sup> )	439.8	383.2	-12.9
凝析油产量/(t·d <sup>-1</sup> )	779.7	831.4	6.6
轻烃终馏点/°C	198.9	184.4	

由表2可知,改造后液化气产量减少了11.7 t/d,轻烃产量减少了56.6 t/d,凝析油产量增加了51.7 t/d,总液烃量减少了16.6 t/d。液烃产量减少的主要原因是分离温度下降,原料气中重组分去凝析油的同时也携带了少量轻组分。注醇量减少一半以上,主要是由于原料气分水器的25℃下分离掉更多的水,后续原料气中的水溶解乙二醇的量大大减少,可以实现乙二醇再生装置一用一

(上接第268页)

二甲基吡啶产品、98.3%的三甲基吡啶产品、苯胺和苄胺馏分、高纯喹啉产品,是一条符合节能降耗发展趋势的高纯吡啶系列产品工业化技术路线。

#### 参考文献

- [1] 库威熙. 炼焦化学产品回收与加工[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1985: 87-88.
- [2] 徐兆瑜. 医药中间体中的一些重要杂环化合物[J]. 精细化工原料及中间体, 2006, (2): 27-32.
- [3] Wu Y C, Chien I L. Design and control of heterogeneous azeotropic column system for the separation of pyridine and water[J]. Ind Eng Chem Res, 2009, 48(23): 10564-10576.
- [4] 辛燕平, 赵明, 夏铭, 等. 热集成变压精馏分离吡啶-水的工艺模拟与优化[J]. 化学工程, 2014, 42(5): 1-5.

备,有效降低能耗。

#### 4 结论

(1)从轻烃组成及烷烃物理性质分析,组分中C<sub>11</sub><sup>+</sup>重组分含量稍高,易导致轻烃终馏点超标。

(2)经研究得出优化的冷凝分离流程,如控制冷凝分离温度、适宜温度下增加分离设施等,可降低轻烃中C<sub>11</sub><sup>+</sup>重组分含量,有效控制轻烃终馏点。

(3)通过模拟计算,在原料气/干气预冷器之间设分离设施可实现C<sub>11</sub><sup>+</sup>重烃的有效分离,前提是保证原料气在25℃以下冷凝分离,分离出的重烃至凝析油稳定系统。此时轻烃终馏点满足规范要求。

通过对工艺流程进行优化,不仅降低了轻烃终馏点,且减少了注乙二醇量,降低了运行成本。因此,本研究对将来新建天然气处理装置有一定的指导意义。

#### 参考文献

- [1] 全国石油天然气标准化技术委员会. GB 9053—2013 稳定轻烃[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.
- [2] 邹应勇, 刘武, 李静, 等. 凝析气中痕量重烃组分对稳定轻烃终馏点的影响分析[J]. 石油与天然气化工, 2012, 41(6): 570-572.
- [3] 国家发展和改革委员会. SY/T 0076—2008 天然气脱水设计规范[S]. 北京: 石油工业出版社, 2008. ■
- [5] 杨颖, 范开功, 白鹏, 等. 共沸精馏分离2-甲基吡啶和水[J]. 化工进展, 2017, 36(9): 3243-3249.
- [6] 白小慧, 赵源. 基于 Aspen Plus 模拟共沸精馏分离吡啶-水[J]. 广东化工, 2018, 45(17): 14-17.
- [7] 谢全安, 田庆来. 粗轻吡啶精制研究[J]. 燃料与化工, 2004, 35(1): 50-51.
- [8] 刘大威, 倪明, 杨万典. 粗轻吡啶三塔精馏过程模拟与优化[J]. 计算机与应用化学, 2016, 33(4): 452-456.
- [9] 王守峰, 王永飞, 艾天, 等. 一种煤焦油提取吡啶类化合物的方法: CN201510205606.3[P]. 2015-04-27.
- [10] Suphanit B. Optimal heat distribution in the internally heat-integrated distillation column (HIDiC)[J]. Energy, 2011, 36(7): 4171-4181.
- [11] 李莹, 李洪, 高鑫, 等. 热耦合精馏工艺的模拟[J]. 化工进展, 2016, 35(1): 48-56. ■