

# 无水哌嗪精馏分离过程模拟与实验

田忠社, 梁建国, 韦雄雄, 刘荣杰  
(西北大学化工学院, 陕西 西安 710069)

**摘要:** 基于 ChemCAD 软件, 利用 SHOR 模块对工艺流程做初步计算, 确定相关参数, 并对无水哌嗪分离工艺流程进行模拟。在模拟过程中重点考察了回流比、塔板数、进料位置等参数的变化对模拟计算结果产生的影响。经过分析计算确定了最优分离参数, 可以得到摩尔分数为 99.55% 的哌嗪及摩尔分数为 99.29% 的三乙烯二胺产品。间歇精馏实验表明, 实验值与模拟值基本吻合。

**关键词:** 无水哌嗪; 精馏模拟; ChemCAD 软件

中图分类号: TQ028

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)10-0082-03

## Simulative and experimental study on distillation separation process for anhydrous piperazine

TIAN Zhong-she, LIANG Jian-guo, WEI Xiong-xiong, LIU Rong-jie  
(College of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069, China)

**Abstract:** Based on ChemCAD software, preliminary calculation, determination of relevant parameters of the technological process and simulation of the separation process of the anhydrous piperazine have been conducted by using SHOR module. The effect of the reflux ratio, the number of the stage and the feed stage on simulation results are studied. Piperazine with mole fraction of 99.55% and triethylenediamine with mole fraction of 99.29% can be obtained by analysis and calculation. The batch distillation experiment shows that experimental values are basically consistent with the simulation values.

**Key words:** anhydrous piperazine; distillation simulation; ChemCAD software

哌嗪是一种重要的有机化工中间体, 在医药上主要用于合成驱虫、抗结核以及抗菌类药物。此外, 还可以用来合成纺织染整助剂、橡胶硫化促进剂、防腐剂、抗氧化剂、稳定剂、表面活性剂等, 商品哌嗪有无水、三水和六水哌嗪 3 种规格, 市售品多为无水哌嗪。随着应用范围的日益广泛, 哌嗪的需求量大幅度增加, 目前无水哌嗪国内年需求量约 3 000 t, 生产能力仅数百吨, 主要依靠进口。笔者所在课题组采用乙二胺直接环化法合成哌嗪, 主要副产品是国内市场较为紧缺的精细化工产品三乙烯二胺<sup>[1]</sup>。本文采用 ChemCAD 化工模拟软件对乙二胺直接环化法合成的产物进行分离模拟, 模拟结果对无水哌嗪的分离放大设计提供了依据。

## 1 模拟研究

### 1.1 合成液分析及精馏方法的确定

对乙二胺直接环化法合成无水哌嗪的反应产物进行分析得知, 合成液中主要是含有氨、水、乙二胺、哌嗪、三乙烯二胺、N-氨乙基哌嗪混合物, 这些组分的沸点及流率见表 1。

表 1 合成液的组成

参数	氨气	水	乙二胺	哌嗪	三乙烯二胺	N-氨乙基哌嗪
常压沸点/°C	-33.0	100.0	117.3	148.5	174.0	218.0
流量/kmol·h <sup>-1</sup>	88.23	3.08	1.75	4.87	1.48	0.59

合成液中各物质的沸点相差超过 10°C 的组分所构成的混合物一般不形成恒沸物。本实验中合成液组分之间的沸点相差比较大, 可以用一般精馏的方法把哌嗪从该混合物中分离出来。同时考虑到精馏过程中能耗的影响, 因此采用耗能最小的普通精馏顺序分离法。

### 1.2 过程模拟

本文用 ChemCAD 软件中分离单元的多组分精馏简捷算法中 SHOR 模块计算出所需要的理论板数、进料位置、冷凝器及再沸器的热负荷和最小回流比, 然后对简捷算法初步计算的结果用 TOWER 模块进行严格计算。图 1 是 ChemCAD 模拟分离流程界面。

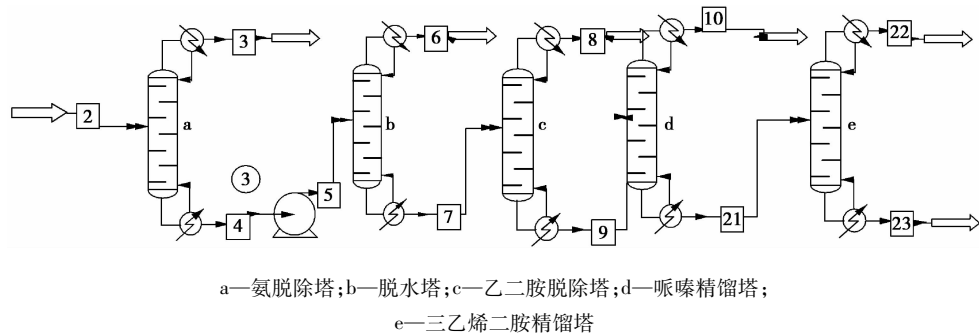


图 1 无水哌嗪分离过程模拟

### 1.3 热力学模型的选择

选择正确的物性方法是化工模拟计算的关键,直接影响模拟结果的准确性。本分离体系中含有氨、水、乙二胺、哌嗪、三乙烯二胺和 *N*-氨乙基哌嗪等组分,且都为极性物系,采用 UNIQUAC 模型物性计算方法能准确地反映出该混合物的热力学行为<sup>[2]</sup>。

## 2 结果与讨论

本文主要对哌嗪精馏塔回流比、塔板数和进料位置的变化做相应的介绍,其他各分离塔也是根据相同的原理对精馏塔各参数变化进行分析,并选择最佳的操作参数。

### 2.1 回流比对精馏效果的影响

利用 ChemCAD 软件对哌嗪精馏塔进行简捷计算,该塔的最小回流比为 1.17,综合各方面因素考虑,选择常规的  $R_{opt}/R_{min}$ ,回流比在 1.41 ~ 2.35 内变化,塔顶哌嗪的摩尔分数在 95.46% ~ 99.55% 内变化,考虑到产品纯度,选择回流比为 2.35。

### 2.2 塔板数对精馏效果的影响

利用 ChemCAD 软件对哌嗪精馏塔进行简捷计算,该塔理论板数为 10 块(回流比取 2.35),根据全塔效率关联图板效率取 0.45,则哌嗪精馏塔的塔板数为 22 块板,图 2 是哌嗪精馏塔不同塔板数对塔顶塔釜哌嗪的摩尔分数数据。

(上接第 81 页)

## 5 结论

本文利用模拟软件 PRO/II 对芳烃抽提工艺各个单元以及全工艺进行模拟。为了在回收苯、甲苯的同时回收二甲苯,在溶剂回收塔底通入一部分汽提蒸汽,在保证芳烃纯度的同时保证了混合二甲苯的收率。通过计算结果可以看出,模拟结果符合工艺要求。通过该模拟得出了以下结论:

(1) PRO/II 自带的热力学模型 Alcohol 可以用来模拟以环丁砜为溶剂的芳烃抽提工艺,但是由于其本身数据包中不含有  $C_8$ ,因此需要对其进行必要的修改。运用修改后的 Alcohol 热力学模型对以环丁砜为溶剂的芳烃抽提工艺进行模拟所得结果符合实际。因此可以用 PRO/II 对芳烃抽提工艺进行优化,得到最佳工艺条件。

(2) 在芳烃的抽提精馏工艺中一般涉及的物系最高碳含量只到  $C_7$ ,而没有涉及  $C_8$  组分。通过模拟可以得出对于  $C_8$  组分仍然可以适用于抽提工艺,所得到的芳烃纯度符合国家质量要求。

(3) 在模拟过程中溶剂回收塔底部通入少量汽提蒸汽,可以在保证芳烃特别是二甲苯纯度和收率的同时明显降低溶剂回收塔底部温度。

芳烃抽提体系是一个极其复杂的体系,所涉及的芳烃与非芳烃单体非常多,因此需要不断进行实验,进一步完善相平衡数据库,这样才能更好地指导现有的芳烃抽提装置以及改进工艺流程。而对于  $C_6$  及  $C_9$  以上的芳烃抽提,需要采用实验及模拟找出一条相对理想的芳烃分离工艺。

### 参考文献

- [1] 王建,孙津生. 芳烃抽提过程的计算机模拟[J]. 化工进展, 2007, 26(S1): 110-113.
- [2] 温晓明,费维扬. 环丁砜芳烃抽提过程的计算机辅助设计[J]. 石油化工, 2000, 29(1): 41-45.
- [3] 陈田珍. 环丁砜芳烃抽提蒸馏工艺在大型工业生产中的应用[D]. 天津:天津大学, 2005.
- [4] Chong H Twu, David Bluck, John R. Cunningham and John E. Coon. A cubic equation of state with a new ALPHA function and new mixing rule[J]. Fluid Phase Equilibrium, 1991, 69(10): 33-50.
- [5] 陈强,孟爱民. ASPEN PLUS 软件在  $C_8$  芳烃分离工艺设计中的应用[J]. 炼油设计, 2001, 31(10): 63-67. ■

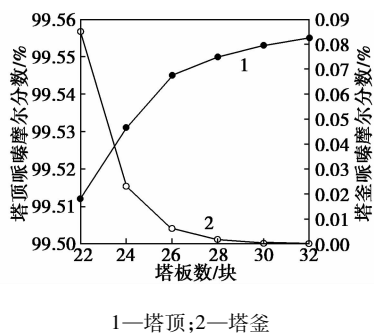


图2 塔板数对精馏的影响

从图2可以看出塔板数从22~32块变化时,塔顶哌嗪的摩尔分数都达到了99.5%,当塔板数大于26时,塔釜哌嗪的摩尔分数都小于0.006%。考虑到哌嗪的回收率以及对三乙烯二胺精馏塔三乙烯二胺的摩尔分数的影响,综合设备和操作费用几方面因素考虑,该塔塔板数选择26块。

### 2.3 进料位置对精馏效果的影响

进料位置不同将对精馏塔的分馏效果产生影响,导致塔顶和塔釜哌嗪的组成发生变化。根据图3可以看出,当进料板位置在第11块塔板时,塔顶哌嗪摩尔分数达到99.55%,塔釜哌嗪摩尔分数为0.005%,因此哌嗪精馏塔的最佳进料位置为第11块塔板。

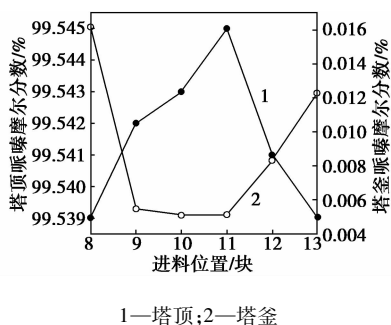


图3 进料位置对精馏的影响

### 2.4 优化模拟结果

以相同的原理对其他各精馏塔进行优化模拟及分析,最终得出分离流程中各个塔的相关工艺参数,具体数据见表2。模拟所得的产品浓度均能达到分离要求,哌嗪的摩尔分数为99.55%,三乙烯二胺的摩尔分数为99.29%。

表2 模拟计算中各塔的相关参数

参数	氨脱除塔	脱水塔	乙二胺脱除塔	哌嗪精馏塔	三乙烯二胺精馏塔
塔顶温度/℃	-33.0	100.0	117.0	146.0	174.0
塔底温度/℃	102.0	136.1	153.3	182.5	219.5

塔顶压力/MPa	0.101	0.101	0.101	0.101	0.101
回流比	1.60	0.30	3.60	2.35	0.80
塔板数/块	15	27	34	26	25
进料位置/块	8	13	15	11	11
塔顶冷凝器热负荷/MJ·h <sup>-1</sup>	-201	-4674	-363	-677	-115
塔釜再沸器热负荷/MJ·h <sup>-1</sup>	447	4725	385	685	119

## 3 精馏实验

为了验证各分离塔的设计参数可靠性及获得无水哌嗪精馏的工程数据,本研究在无水哌嗪放大实验装置中对合成反应液进行分离实验,实验结果如表3,精馏塔的塔径为25mm,塔高为2200mm,塔内装有填料为250Y金属孔板波纹填料。实验结果表明,模拟得到的产品质量与实验结果基本吻合。

表3 精馏塔实验操作参数

间歇塔	回流比	顶温/℃	底温/℃
乙二胺脱除塔	3.80	110.0	157.0
哌嗪精馏塔	2.38	145.0	179.0
三乙烯二胺精馏塔	1.00	172.0	220.0

## 4 结论

应用ChemCAD软件能够方便地模拟哌嗪多组分体系的精馏分离过程,根据参数分析设计了5塔的分馏流程,并确定合适的操作条件。通过对精馏过程的模拟结果进行实验验证,实验表明,该分离模拟与实验结果基本吻合,同时为无水哌嗪的工业化设计提供了依据。

### 参考文献

- [1] 刘荣杰,鲍金勇,张彦,等.哌嗪合成新工艺[J].化学工程,2006,34(6):68-71.
- [2] 朱自强,徐汛.化工热力学[M].2版.北京:化学工业出版社,1991:186-230.
- [3] 齐向娟,李士雨.采用ChemCAD模拟乙酸丁酯催化反应精馏过程[J].化工设计,2005,15(6):8-9.
- [4] 栾国颜,肖丰,高维平.2-乙基丙烯酸精馏分离过程模拟与实验研究[J].现代化工,2010,30(4):72-73.
- [5] 秦传高,何承全.应用ChemCAD软件模拟苯的精馏过程[J].化工技术与开发,2009,38(4):44-46. ■