

基于 Aspen 模拟的乙醇胺催化胺化产物的精馏分离

郝妙莉¹, 刘 弓¹, 杨伯伦¹, 杨建明², 张 伟², 吕 剑²

(1. 西安交通大学能源与动力工程学院, 陕西 西安 710049; 2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要:借助 Aspen 模拟软件, 对以乙醇胺和氨为原料生产乙二胺、哌嗪的产物体系的精馏分离工艺进行了模拟计算。在考虑各组分特性的基础上, 首先设计了分离工艺流程, 然后采用 Flash 闪蒸及 DSTWU 简捷法蒸馏设计模型, 对闪蒸及各精馏装置进行了设计计算, 得到了回流比、塔板数和温度等操作参数。最后采用 RadFrac 严格模型对部分精馏塔进行了验证, 并就相关工艺参数进行了灵敏度分析。模拟中物性方法采用 NRTL 模型, 对于 Aspen 数据库中缺少的 2-乙基吡嗪等组分, 采用 Properties Estimation 模块进行物性估算。结果表明, 所设计分离流程合理, 能够满足产品的分离精度要求, 同时, 最终确定的操作条件可为实际分离工艺设计和生产操作过程提供可靠的依据。

关键词:乙二胺; 哌嗪; 精馏; 模拟

中图分类号: TQ221

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)08-0079-05

Simulation of distillation based on Aspen plus for products from catalytic amination of ethanolamine

HAO Miao-li¹, LIU Gong¹, YANG Bo-lun¹, YANG Jian-ming², ZHANG Wei², LU Jian²

(1. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Using the simulation software Aspen plus, the distillation process for the products such as ethylenediamine and piperazine from the catalytic amination of ethanolamine is simulated. Based on the consideration of the product properties, the separation route is designed firstly, then using the modules of Flash and DSTWU, to carry out the calculation, the operation parameters such as the reflux ratio, the number of stage and the temperature is obtained. Using the rigorous module of RadFrac, the validity of this process is validated, and the sensitivity analysis is carried out too. NRTL method is adopted in the simulation; the character of Pyrazine is gained through the module of Properties Estimation. The results show that the process is reasonable and it can meet the requirement of products separation, the operational parameters will provide help for the process design and operation.

Key words: ethylenediamine; piperazine; distillation; simulation

乙二胺(EDA)是具有化学活性的精细中间体、医药中间体,在有机化合物、高分子化合物、医药、染料、农药等行业中有较多应用^[1]。近年来,在环氧树脂领域应用日渐广泛。目前国内市场主要依赖进口,使乙二胺成为国内为数不多的几种紧俏的化工原料之一^[2]。哌嗪(PIP)属医药中间体及精细化工原料,主要用于医药、橡胶工业及精细化工行业,国内需求较大^[3]。

乙二胺的现行工业化生产为二氯乙烷法和乙醇胺缩合法,前者存在乙二胺选择性偏低,副产品种类繁多、量大,反应装置负荷高等问题。而乙醇胺缩合工艺采用乙醇胺和氨为原料,通过酸催化反应选择性生成乙二胺、联产哌嗪等,反应过程无需临氢,压力相对较低,因此这种催化胺化法已成为新的研究方向^[2,4-5]。但是该方法反应产物为多种物质的混

合物,要得到高纯度的目的产物,还需要进一步分离精制。

笔者借助 Aspen 模拟软件,对以乙醇胺和氨为原料生产乙二胺、哌嗪的产物体系的分离精制进行模拟计算,取得各分离塔的操作参数,以期获得高纯度产品的分离工艺设计提供支撑。

1 待分离产物的组成

拟模拟分离的混合物为以下合成反应的产物:以乙醇胺、氨为原料,以具有特殊择形性的丝光沸石分子筛作为催化剂,反应合成乙二胺^[6]。反应在连续流动固定床反应器中进行,反应条件为:氨/乙醇胺摩尔比为 25,反应温度 330℃,压力 4 MPa,反应转化率一般为 50%。从反应器出来的物料中氨的质量分数约为 80%,其余物料为 20%,产物组成如表 1

收稿日期:2008-04-14

作者简介:郝妙莉(1971-),女,博士生;杨伯伦(1954-),男,教授,主要研究领域为反应、分离及其相互耦合,通讯联系人,029-82663189, blunyang@mail.xjtu.edu.cn。

所示。

表 1 反应产物组成

名称	简称	分子式	质量分数/%	沸点/℃
氨	AMMON	NH ₃	80.0	-33.5
水	WATER	H ₂ O	0.8	100.0
乙醇胺	MEA	C ₂ H ₇ NO	9.2	171.0
乙二胺	EDA	C ₂ H ₈ N ₂	6.4	116.9
哌嗪	PIP	C ₄ H ₁₀ N ₂	1.6	148.5
N-胺乙基哌嗪	AEP	C ₆ H ₁₅ N ₃	1.0	222.0
2-乙基吡嗪	PYRAZ	C ₆ H ₈ N ₂	1.0	152.0~153.0

由表 1 可以看出,反应产物中含有大量的未反应的氨和乙醇胺,需要分离后循环反应;而反应产物中除主产物乙二胺外,还有哌嗪、N-胺乙基哌嗪、2-乙基吡嗪等副产物生成。要得到一定纯度的产品,需要进一步分馏精制。

2 分离流程设计

因为从反应器出来的物料中氨的质量分数约为 80%,所以最好先通过第 1 步闪蒸分离大量的氨,氨进行循环反应,第 2 步是脱除其余氨,然后脱水,接下来逐一分离其他各组分。分离后的乙醇胺同样进

入循环反应,而除水之外的组分则直接作为产品。因此可按照如图 1 所示的工艺流程图来进行分离。

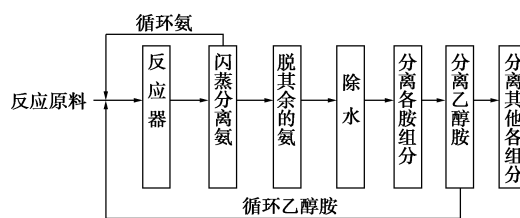


图 1 乙二胺生产工艺流程图

生产要求乙二胺的纯度(质量分数)大于 99.0%,哌嗪大于 98.5%,N-胺乙基哌嗪纯度约 98.0%,2-乙基吡嗪约 98.0%。因为后面的化合物沸点较高,最好在减压条件下进行精馏,各个分离塔的塔顶、塔釜温度不要超过 180℃。

根据要求,先要进行闪蒸分离 95% 以上的氨,然后除去剩余氨和水;由于产品要求乙二胺、哌嗪纯度高,所以最好尽量在塔顶出料;哌嗪和 2-乙基吡嗪含量较低,则可以整体切割分离后再分离,这样分离塔设备尺寸就可以合理设计,可以通过较细而高的塔来进行分离。根据各组分挥发度的不同,以及排定塔序的基本原则,设计如图 2 所示的分离模型。

(上接第 78 页)

表 1 现有流程和设计流程的对比

	分子筛吸收塔入口含水 质量分数/ $\times 10^{-6}$	能耗/kW		膜面积/ m ²
		压缩机	换热设备	
原流程	900	2.42	16.02	—
设计流程 I	200	4.35	29.53	45.24
设计流程 II	100	5.73	40.68	77.74

3 结语

聚砜中空纤维膜组件在管程压力为 0.29 MPa 的条件下,可使原料气的含水质量分数从 $(700 \sim 900) \times 10^{-6}$ 降低至 $(200 \sim 300) \times 10^{-6}$, 获得了较好的脱水效果。

随着管程流速的增大,水蒸气的渗透通量有增大的趋势,管程气体流速为 0.19 m/s 时的水蒸气的渗透通量是管程气体流速为 0.02 m/s 时的 3.8 倍,而 HFC-152a 的渗透通量变化则很小,故分离系数也随速度增加而提高。提高流速可以增加水蒸气的渗透通量,但与此同时渗余气含水量也有缓慢升高,故流速的大小要根据渗余气体含水量的指标来选

择。温度为 10℃ 时,在同样的管程气体流速时,管程压力为 0.29 MPa 时的水蒸气渗透通量要高于管程压力为 0.27 MPa 时的渗透通量,而 HFC-152a 的渗透通量的大小则相反,可能是由于较高操作压力的情况有利于水蒸气的冷凝,堵塞膜孔,强化了水蒸气的传质,提高了膜的分离效果。

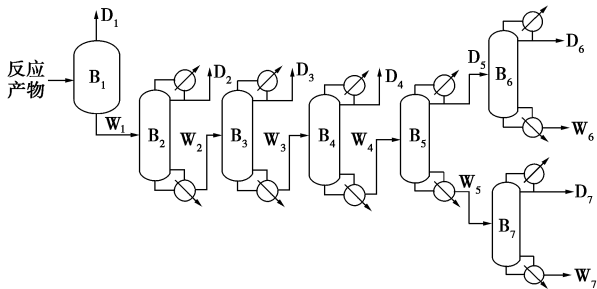
设计了分子筛和膜单元耦合流程,只增加膜操作单元,不改变原有装置的连接,设备简单,分子筛吸收塔入口含水质量分数可以由原来的 900×10^{-6} 降低至 $(200 \sim 300) \times 10^{-6}$, 显著降低了其负荷,避免频繁更换分子筛,增加了生产的稳定性。

(致谢:常熟中昊新材料有限公司为本研究提供了原料和相关设备,特此表示感谢!)

参考文献

- [1] 陈自兰,张国鑫.1,1-二氟乙烷生产中氯乙烯脱除技术研究进展[J].化工生产与技术,2005(5):3-5.
- [2] 赵素英,王良恩,郑辉东.膜法气体脱湿的工艺及应用研究进展[J].化工进展,2005,24(10):1113-1117.
- [3] 张立志,王洪大.膜在空气除湿中的应用:压力除湿与湿泵[J].制冷空调与电力机械,2002,23(3):7-10.
- [4] 时钧,袁权,高从.膜技术手册[M].北京:化学工业出版社,2001.■

图2中, B₁为闪蒸塔,塔 B₂至塔 B₇均为精馏塔(其中 B₇为减压精馏塔)。D为塔顶产物, W为塔釜产物。D₁为闪蒸产品氨,可进入反应器循环反应,而 W₁则进入各精馏塔进行下一步分离。首先,可通过 B₂和 B₃除去产物中的剩余氨和少量反应产物水,然后从塔 B₄、B₆和 B₇可得到各类目的产物,其中 D₄、D₆、W₆和 W₇分别为乙二胺、哌嗪、2-乙基吡嗪和 N-胺乙基哌嗪,而 D₇成分主要为乙醇胺,可循环进行反应。



B₁—闪蒸塔; B₂~ B₇—精馏塔

图2 乙二胺模拟流程图

3 模拟计算及结果

3.1 物性方法及数据估算

物性方法的选择是流程模拟计算结果准确程度的关键,本分离体系采用 NRTL 模型进行计算。NRTL 主要用于含水的非理想性强(或强极性)溶液,其参数多来源于实验^[7]。

该多组分体系中含有 2-乙基吡嗪, Aspen 数据库中无该物质,而且物性数据不足,首先运用 Aspen 中的 Properties Estimation 模块先对 2-乙基吡嗪进行物性估算,按照一定的原子序数将分子结构输入到物性数据库中,估算其他无法从文献中得到的物性数据,然后再进行流程运算。2-乙基吡嗪的结构式见图 3。

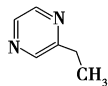


图3 2-乙基吡嗪的结构式

3.2 闪蒸塔模拟

假设进料流量为 1 000 kg/h。进料组成氨的质量分数为 80%,其余物料为 20%。进料温度 330℃(即反应温度)。闪蒸压强(要求)2 MPa,利用 Aspen 中的 Flash 模块,经过模拟分析,当温度 100℃时,95%(质量分数)的氨从塔顶被分离,而主要的目的产物进入到塔釜。这里氨的闪蒸分离量不宜过高,

否则会有较多的目的产物进入塔顶。塔釜产品 W₁进入塔 B₂分离。闪蒸结果见表 2,模拟计算过程以摩尔流率来计算。

表2 闪蒸塔模拟计算结果

	AMMON	WATER	MEA	EDA	PIP	AEP	PYRAZ
质量分率	0.800	0.008	0.092	0.064	0.016	0.010	0.010
流量/kmol·h ⁻¹	46.974	0.444	1.506	1.065	0.186	0.077	0.092
D ₁	44.338	0.008	0.026	0.143	0.007	—	0.008
W ₁	2.637	0.436	1.480	0.922	0.179	0.077	0.084

3.3 精馏塔简捷设计

Aspen 中的简捷法蒸馏设计模块(DSTWU)可以确定最小回流比、最小理论板数和用 Winn-Underwood-Gilliland 方法得到的实际回流比、实际塔板数。

首先根据分离流程中各塔的作用和各目的产品精度的要求,设定各塔的回收率,进行简捷设计估算。认为在各塔中均为清晰分割,同时假设回流比为最小回流比的 2 倍。轻关键组分、重关键组分回收率以及精馏压力设定见表 3。B₂至 B₆塔均为常压精馏塔, B₇为减压精馏塔(操作压强为 0.03 大气压)。

表3 塔 B₂至 B₇塔参数设定值

	塔 B ₂	塔 B ₃	塔 B ₄	塔 B ₅	塔 B ₆	塔 B ₇
轻关键组分回收率	AMMON	WATER	EDA	PYRAZ	PIP	MEA
	0.980	0.980	0.998	0.970	0.990	0.998
重关键组分回收率	WATER	ED	PIP	MEA	PYRAZ	AEP
	0.01	A0.01	0.01	0.0001	0.0004	0.2

模拟计算得到了各塔初步的最小回流比、实际回流比、理论塔板数、实际塔板数、进料位置、温度以及热负荷,结果见表 4。

表4 塔 B₂至 B₇塔参数计算结果

	塔 B ₂	塔 B ₃	塔 B ₄	塔 B ₅	塔 B ₆	塔 B ₇
最小回流比	0.01	0.2	1.9	11.2	5.0	0.1
实际回流比	0.03	0.3	3.8	22.5	10.1	0.2
最小塔板数	2	38	18	32	55	6
实际塔板数	17	74	25	40	71	14
进料板位置	5	30	9	30	39	4
再沸器能耗/kW	16.0	8.1	48.8	71.7	23.6	23.0
冷凝器能耗/kW	13.8	7.2	47.7	71.5	23.6	26.2
精馏温度/℃	50.0	67.5	117.3	146.8	143.0	135.6
塔釜温度/℃	138.2	145.6	165.0	171.0	152.2	172.9

3.4 精馏塔的严格模拟

为了验证结果的准确性,根据前面简捷设计计算获得的操作条件,利用 Aspen 中的严格分馏模块 (RadFrac) 进行严格模拟。这里对塔 B₄、B₆ 和塔 B₇ 进行了严格模拟,并将严格模拟和简捷计算的结果作了比较,如表 5 所示。可以看出计算结果略有差异,但是非常接近,说明简捷设计的结果可信。

表 5 严格模拟与简捷计算结果比较

	塔 B ₄		塔 B ₆		塔 B ₇	
	DSTWU	RadFrac	DSTWU	RadFrac	DSTWU	RadFrac
精馏温度/℃	117.3	117.3	143.0	140.0	135.6	135.7
塔釜温度/℃	165.0	169.3	152.2	159.5	172.9	179.2
冷凝器能耗/kW	47.7	47.7	23.6	23.9	26.2	26.2
轻关键组分回收率	0.998	0.999	0.990	0.996	0.998	1

3.5 操作参数灵敏度分析

塔板数和回流比是精馏塔的 2 个重要参数,它们之间关系的调整对产品纯度等有着决定作用。为了获得回流比对塔板数的影响,运用 Aspen 中的灵敏度分析 (Sensitivity) 模块,对各精馏塔进行了灵敏度分析,考察了实际回流比和塔板数的关系,结果见图 4。

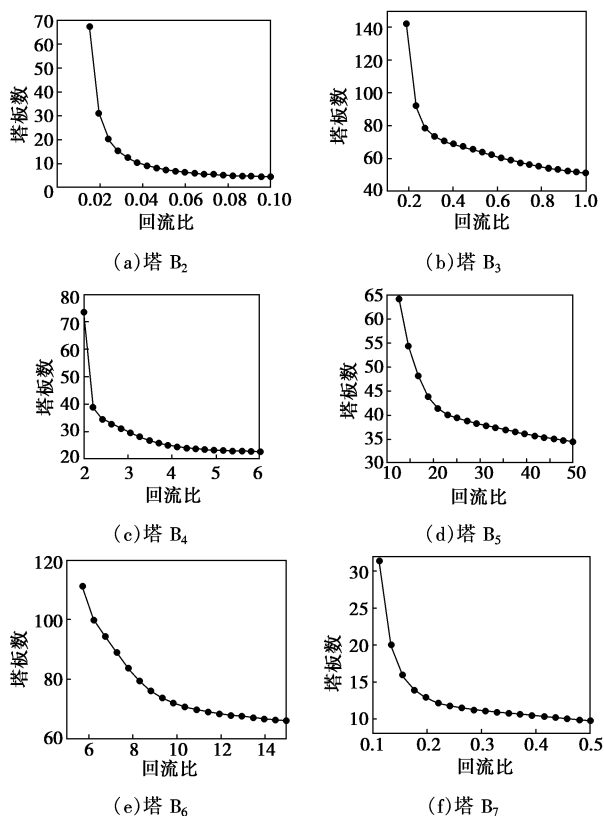


图 4 实际回流比和塔板数的关系

分析图 4 可以看出,随着各自回流比的增加,各

理论塔板数均持续减少。当回流比在最小回流比附近时,理论塔板数目减少的非常迅速。而当回流比增加至某一值时,曲线趋于平稳,即回流比对塔板数的影响变缓。由于减小回流比可降低能耗,但是塔板数的增加又会提高精馏塔的造价,结合二者综合因素,根据实际情况选择合适的回流比,得到所需塔板数。塔 B₃ 的作用主要是脱水,水的脱除程度直接影响着后面各产品的纯度,可根据实际需要适当增大塔板数。

对脱水塔和各出产品塔考察了轻关键组分回收率和塔板数的关系,结果见图 5。

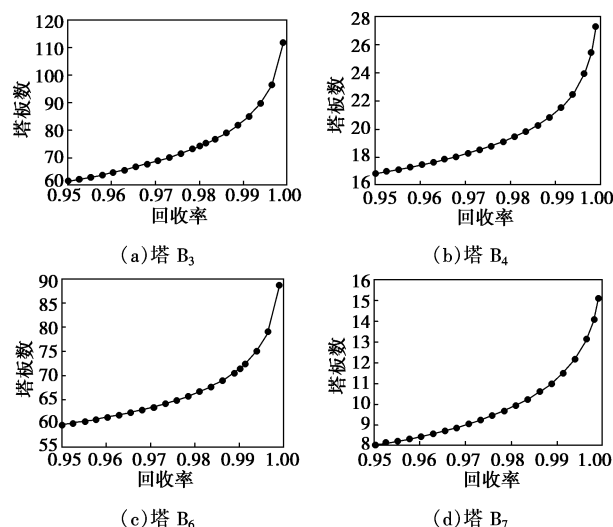
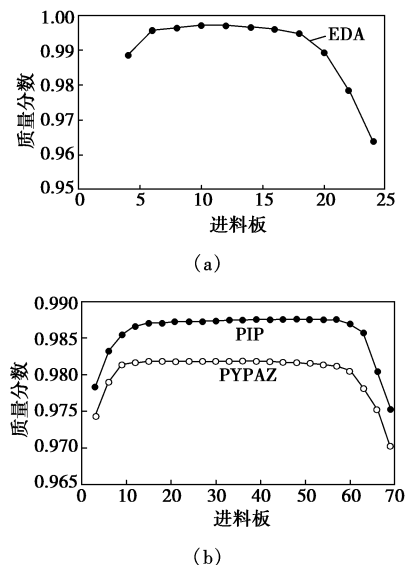


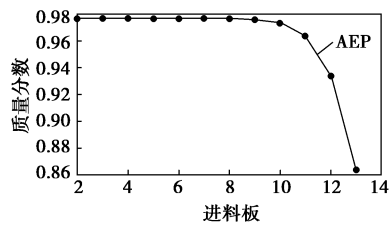
图 5 轻关键组分回收率和塔板数的关系

由图 5 可以看出,随着轻关键组分回收率的增大,所需塔板数也增多,当轻关键组分回收率高于 0.995 时,所需塔板数则会迅速增加。

以及严格模拟中进料位置对产品组成的影响,结果见图 6。



(b)



(c)

图6 产品质量分数和进料位置的关系

由图6可知,塔 B_4 进料位置为第8块至第12块塔板时,塔顶组分中EDA质量分数较高,最高为99.57%;塔 B_6 进料位置为第38块至第44块塔板时,塔顶组分中PIP及塔釜组分中PYRAZ质量分数较高,最高分别为98.75%和98.18%;塔 B_7 进料位置为小于第8块塔板时,塔顶组分中AEP质量分数较高,最高为99.70%。其结果和表4结果一致,进一步证明了设计计算结果的可靠性。

综合考虑以上因素,可以得出塔 B_3 至塔 B_7 比较适宜的塔板数范围,在对应的回流比范围内拟订回流比,进行操作计算,得出所需塔板数。结果见表6。

表6 确定的操作参数结果

塔	B_2	B_3	B_4	B_5	B_6	B_7
合适的塔板数	13~16	65~78	24~30	37~45	65~75	11~15
实际回流率	0.03	0.3	4.0	20.0	10.0	0.2
实际塔板数	15	75	25	43	72	13

3.6 产品组成

表7 模拟计算分离后产品摩尔流量 kmol/h

	AMMON	WATER	MEA	EDA	PIP	AEP	PYRAZ
D_2	2.584	0.004	0.001	0.026	—	—	0.002
D_3	0.053	0.423	—	0.009	—	—	—
D_4	—	0.004	—	0.885	0.002	—	—
D_5	—	0.004	—	0.002	0.177	—	0.080
D_6	—	0.004	—	0.002	0.175	—	—
D_7	—	—	1.476	—	—	0.015	0.002
W_2	0.053	0.432	1.479	0.896	0.179	0.077	0.082
W_3	—	0.009	1.479	0.887	0.179	0.077	0.082
W_4	—	0.004	1.479	0.002	0.177	0.077	0.082
W_5	—	—	1.479	—	—	0.077	0.002
W_6	—	—	—	—	0.002	—	0.080
W_7	—	—	0.003	—	—	0.062	—

在表6中的操作参数条件下,所获得精馏产品的组成见表7。由表7的结果可换算得出塔 B_4 、 B_6 和 B_7 产品的质量分数,具体见表8,各产品均符合要求,且结果和图6分析的结果一致。

表8 产品质量分数 %

EDA	PIP	PYRAZ	MEA	AEP
99.57	98.77	98.16	97.55	97.76

4 结语

基于 Aspen 软件,对哌嗪、乙二胺等多组分体系的精馏分离进行了模拟。当温度为 100°C 时,可闪蒸分离出95%的氨。塔 B_2 至塔 B_6 为常压精馏,塔 B_7 精馏压力为 30.4 kPa ,塔 B_2 至塔 B_7 塔顶温度分别为: 50.0 、 67.5 、 117.3 、 146.8 、 143.0°C 和 135.6°C ,塔釜温度分别为: 138.2 、 145.6 、 165.0 、 171.0 、 152.2°C 和 172.9°C 。经过对塔板数和回流比、轻关键组分回收率和塔板数以及产品质量分率和进料位置的灵敏度分析,确定了塔 B_2 至塔 B_7 的回流比分别为: 0.03 、 0.300 、 4.00 、 20.00 、 10.00 、 0.20 ;塔板数分别为: 15 、 75 、 25 、 43 、 72 、 13 ;进料位置分别为: 5 、 30 、 9 、 30 、 39 、 4 。在上述操作条件下,可得到符合要求的产品,其质量分数分别为乙二胺:99.57%,哌嗪98.77%,2-乙基吡嗪98.16%,N-胺乙基哌嗪97.76%。

参考文献

- [1] 宗弘元.乙二胺的生产技术与市场状况[J].精细石油化工进展,2002,3(6):49-51.
- [2] 杨建明,赵锋伟,吕剑.乙醇胺及其下游产品的研究现状[J].化工进展,2007,26(7):940-943.
- [3] 孔望清,张良晓,谢静思.乙二胺的应用及其下游产品开发[J].河北化工,2005(3):13-15.
- [4] 黄伟,金汉强,杨晓丽,等.强固体酸催化合成乙二胺的研究[J].江苏化工,2002,31(10):25-36.
- [5] 孙延辉,闫海生,刘冬雪,等.单乙醇胺在不同多相催化体系反应研究进展[J].现代化工,2007,27(增刊1):113-117.
- [6] 杨建明,赵锋伟,吕剑.丝光沸石晶相结构对乙醇胺催化胺化反应的影响[J].现代化工,2007,27(增刊2):188-190.
- [7] 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. ■