

连续侧线精馏分离甲醇-二甲基苯胺-三甲基苯胺-水的方案设计与优化研究

曹晓艳, 顾正桂*, 冯 微, 蔡其行

(南京师范大学江苏省萃取分离工程技术研究中心, 江苏 南京 210097)

摘要:建立精制 N,N -二甲基苯胺和提取甲醇的方法, 采用 Aspen Plus 模拟软件对连续侧线精馏精制 N,N -二甲基苯胺和提取甲醇的工艺进行模拟计算, 考察塔板数、原料进料位置、侧线出料位置、回流比及出料比等因素对分离效果的影响, 并优化分离过程条件, 确定最佳操作参数。在优化条件下, 侧线出料中二甲基苯胺的质量分数达到 98.70%, 收率达到 96.56%; 侧线精馏塔顶出料混合液经精馏提取甲醇, 甲醇质量分数达到 99.80%、收率达到 91.08%。

关键词:连续侧线精馏; Aspen Plus; 精制和提取; N,N -二甲基苯胺; 甲醇

中图分类号: TQ641.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)04-0167-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.04.041

Process design and optimization of continuous side-distillation for methanol-water-dimethylaniline-trimethylaniline mixture

CAO Xiao-yan, GU Zheng-gui*, FENG Wei, CAI Qi-xing

(Extraction Engineering Technological Research Center of Jiangsu Province, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

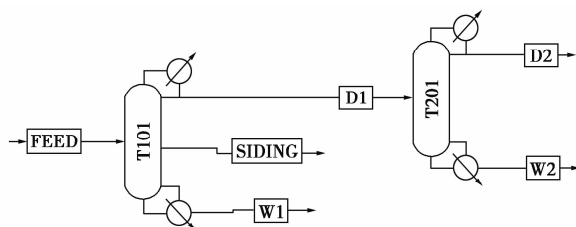
Abstract: A method to refine N,N -dimethylaniline and purify methanol is set up. Aspen Plus is used to simulate the continuous side-distillation process for refining N,N -dimethylaniline and purifying methanol. A series of parameters such as the number of theoretical plates, the position of input plate and output plate of lateral line, reflux ratio and the ratio of distillate of lateral line to feed are on the separation effect are explored. The optimal operating parameters are determined through optimizing the conditions of separation. Under optimum conditions, the mass fraction and yield of N,N -dimethylaniline reach 98.7% and 96.56%, respectively. The mass fraction and yield of methanol can achieve 99.8% and 91.08%, respectively, by extracting the mixture of top tower output from the continuous side-distillation process.

Key words: continuous side-distillation; Aspen Plus; refining and extraction; N,N -dimethylaniline; methanol

N,N -二甲基苯胺^[1-2]是重要的化工原料和医药中间体, 在医药工业^[3]中用于制造头孢菌素 V、磺胺-b-甲氧嘧啶、磺胺邻二甲氧嘧啶及氟胞嘧啶等, 在香料工业中用于制造香兰素等。 N,N -二甲基苯胺采用苯胺和甲醇 $[n(\text{苯胺})/n(\text{甲醇}) = 1/3]$ 进行合成, 合成的条件为: 通过往复无脉冲计量泵按空速 0.5 h^{-1} 、反应温度 $240 \sim 250^\circ\text{C}$ 注入反应器中, 生成的产物含有大量的甲醇和水及少量的三甲基苯胺。本文中提出连续侧线精馏^[4]和精馏^[5-6]结合的方法精制二甲基苯胺和提取甲醇^[7], 采用 Aspen Plus 模拟软件^[8]对精制和提取过程进行模拟计算, 考察不同操作参数对分离效果的影响^[9-11], 为进一步连续分离研究提供依据。

1 连续侧线精馏和连续精馏过程设计

以 NRTL 方程为模型, 采用 Aspen Plus 模拟软件对甲醇水溶液、 N,N -二甲基苯胺及三甲基苯胺的混合物进行静态模拟。连续侧线精馏和精馏结合工艺如图 1 所示。



T101—连续侧线精馏塔; T201—连续精馏塔

图 1 连续侧线精馏和连续精馏工艺示意图

2 连续侧线精馏过程影响因素的模拟研究

采用 Aspen Plus 流程模拟软件, 选择其中的 RadFrac 严格精馏模块对连续侧线精馏塔精制 N,N -二甲基苯胺和提取甲醇过程进行模拟计算。以 T101 为例进行模拟计算, 分别考察塔板数、原料进料位置、侧线出料位置、回流比、侧线出料比对分离效果的影响, 优化出最适宜的精馏塔操作参数。

2.1 塔板数变化对分离效果的影响

在原料进料位置为第 4 块塔板, 侧线出料位置

为第 10 块塔板,回流比为 4.5,侧线出料比为 0.19 的条件下,塔板数变化对分离效果的影响见图 2。

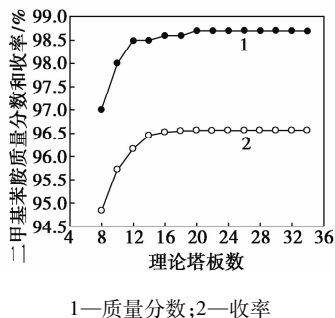


图 2 理论板数(N)变化对分离效果的影响

由图 2 可以看出,随着理论板数的增加,侧线出料中 N,N -二甲基苯胺的质量分数和收率均增加。当理论板数超过 20 块后,随着理论板数的继续增加,侧线出料中 N,N -二甲基苯胺的质量分数和收率几乎保持不变。考虑到分离要求以及随着理论板数增加对塔的投资费用和操作费用的影响,故选择适宜的理论板数为 20 块。

2.2 进料位置对分离效果的影响

在理论板数为 20 块塔板,侧线出料位置为第 10 块塔板,回流比为 4.5,侧线出料比为 0.19 的条件下,进料位置变化对分离效果的影响见图 3。

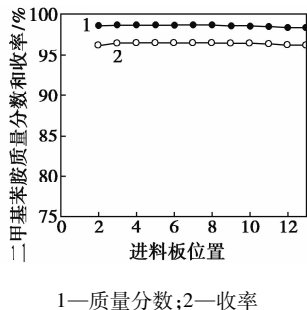


图 3 原料进料位置(N_f)变化对分离效果的影响

由图 3 可以看出,随着进料位置的下移,侧线出料中 N,N -二甲基苯胺的质量分数和收率逐渐增高。当进料位置位于 4~8 块塔板时,侧线出料中 N,N -二甲基苯胺的质量分数和收率达到最高。随着进料位置的继续下移,侧线出料中 N,N -二甲基苯胺的质量分数和收率均下降,故选择适宜的进料位置在第 4 块塔板。

2.3 侧线出料位置变化对分离效果的影响

在理论板数为 20 块塔板,进料位置为第 4 块塔板,回流比为 4.5,侧线出料比为 0.19 的条件下,塔侧线出料位置变化对分离效果的影响见图 4。

由图 4 可以看出,随着侧线出料位置逐渐远离进料口,侧线出料中 N,N -二甲基苯胺的质量分数和收率逐渐增加,当侧线出料口位于 6~10 块塔板

时,侧线出料中 N,N -二甲基苯胺的质量分数和收率增加到最高。随着侧线出料位置继续下移,侧线出料处中 N,N -二甲基苯胺的质量分数和收率逐渐降低,故选择适宜的侧线出料位置为第 10 块塔板。

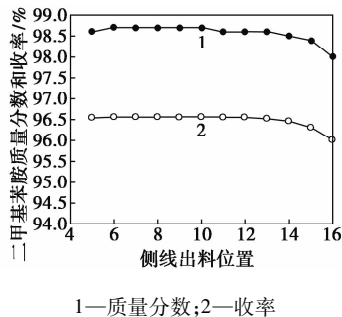


图 4 侧线出料位置(N_s)变化对分离效果的影响

2.4 回流比变化对分离效果的影响

在理论板数为 20 块塔板,进料位置为第 4 块塔板,侧线出料位置为第 10 块塔板,侧线出料比为 0.19 的条件下,回流比变化对分离效果的影响见图 5。

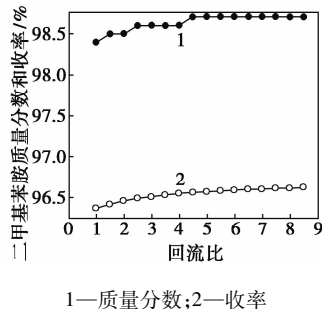


图 5 回流比(R)变化对分离效果的影响

由图 5 可以看出,当回流比从 1 增大到 4.5 时,侧线出料中 N,N -二甲基苯胺的质量分数和收率均增加。随着回流比的继续增大,侧线出料中 N,N -二甲基苯胺的质量分数和收率几乎保持不变。考虑到随着回流比增大,塔顶冷凝器和塔釜再沸器的冷热负荷随之增大,所以选择适宜的回流比为 4.5。

2.5 侧线出料比对分离效果的影响

在理论板数为 20 块塔板,进料位置为第 4 块塔板,侧线出料位置为第 10 块塔板,回流比为 4.5 的条件下,侧线出料比变化对分离效果的影响见图 6。

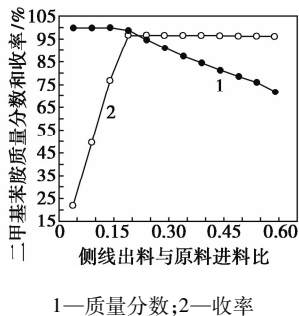


图 6 侧线出料比(S/F)的变化对分离效果的影响

由图6可以看出,随着侧线出料比的增大,侧线出料中 N,N -二甲基苯胺的质量分数先几乎保持不变,然后逐步降低;而随着侧线出料比的增大,侧线出料中 N,N -二甲基苯胺的收率先增大,然后随着侧线出料比的继续增大,侧线出料中 N,N -二甲基苯胺的收率几乎保持不变。当侧线出料比达到0.19时,侧线出料中 N,N -二甲基苯胺的质量分数和收率都达到最大,故选择适宜的侧线出料比为0.19。

3 工艺条件优化设计

对侧线精馏塔的工艺条件进行模拟实验,选择5因素4水平实验,按 $L_{16}(4^5)$ 正交实验表模拟实验^[10],可得到如表1所示的条件和结果。

表1 $L_{16}(4^5)$ 正交实验条件和结果

| 序号 | 因素 | | | | | $\omega/\%$ |
|----|-------|------|-------|--------|---------|-------------|
| | A | B | C | D | E | |
| 1 | 1(16) | 1(2) | 1(8) | 1(3.5) | 1(0.09) | 97.0 |
| 2 | 1(16) | 2(3) | 2(9) | 2(4.0) | 2(0.14) | 98.2 |
| 3 | 1(16) | 3(4) | 3(10) | 3(4.5) | 3(0.19) | 98.5 |
| 4 | 1(16) | 4(5) | 4(11) | 4(5.0) | 4(0.24) | 94.4 |
| 5 | 2(18) | 1(2) | 2(9) | 3(4.5) | 4(0.24) | 94.6 |
| 6 | 2(18) | 2(3) | 1(8) | 4(5.0) | 3(0.19) | 98.7 |
| 7 | 2(18) | 3(4) | 4(11) | 1(3.5) | 2(0.14) | 98.2 |
| 8 | 2(18) | 4(5) | 3(10) | 2(4.0) | 1(0.09) | 97.1 |
| 9 | 3(20) | 1(2) | 3(10) | 4(5.0) | 2(0.14) | 98.1 |
| 10 | 3(20) | 2(3) | 4(11) | 3(4.5) | 1(0.09) | 97.1 |
| 11 | 3(20) | 3(4) | 1(8) | 2(4.0) | 4(0.24) | 94.6 |
| 12 | 3(20) | 4(5) | 2(9) | 1(3.5) | 3(0.19) | 98.6 |
| 13 | 4(22) | 1(2) | 4(11) | 2(4.0) | 3(0.19) | 98.6 |
| 14 | 4(22) | 2(3) | 3(10) | 1(3.5) | 4(0.24) | 94.6 |
| 15 | 4(22) | 3(4) | 2(9) | 4(5.0) | 1(0.09) | 97.2 |
| 16 | 4(22) | 4(5) | 1(8) | 3(4.5) | 2(0.14) | 98.2 |

表1中A、B、C、D、E分别代表理论塔板数、原料进料位置、侧线出料位置、回流比、侧线出料比, ω 代表侧线出料中 N,N -二甲基苯胺的质量分数。对各因素进行优化分析,以侧线出料中 N,N -二甲基苯胺的质量分数为依据,分析结果如表2所示。

表2 正交实验结果分析

| 项目 | 因素 | | | | |
|----------|------------|--------|--------|--------|--------|
| | A | B | C | D | E |
| ω | | | | | |
| K1 | 97.025 | 97.075 | 97.125 | 97.100 | 97.100 |
| K2 | 97.150 | 97.150 | 97.150 | 97.125 | 98.175 |
| K3 | 97.100 | 97.125 | 97.075 | 97.100 | 98.600 |
| K4 | 97.150 | 97.075 | 97.075 | 97.100 | 94.550 |
| 极差 | 0.0026 | 0.0011 | 0.0011 | 0.0012 | 2.477 |
| 优水平 | A2 | B2 | C2 | D2 | E3 |
| 优组合 | A2B2C2D2E3 | | | | |

就侧线出料中 N,N -二甲基苯胺的质量分数而言,极差比较结果为 $E > A > D > B = C$,所以侧线出

料与进料比影响最大,理论塔板数次之。通过对实验平均值的比较,可得此精馏最佳组合为A2B2C2D2E3。

以相同的方法对塔T201进行Aspen Plus模拟计算和正交实验,确定提取甲醇最优操作条件,如表3所示。

表3 精馏塔最佳工艺操作条件

| 装置 | 理论塔板数 N | 原料进料位置 N_f | 侧线出料位置 N_c | 回流比 R | 侧线出料与进料比 S/F |
|------|-----------|--------------|--------------|---------|----------------|
| T101 | 18 | 3 | 9 | 4 | 0.19:1 |
| T201 | 11 | 9 | 1 | 2 | 0.50:1 |

4 结论

采用Aspen Plus模拟软件对甲醇、 N,N -二甲基苯胺、三甲基苯胺及水的混合物进行连续侧线精馏和精馏模拟,基于NRTL模型模拟得出采用连续侧线精馏和精馏结合的方法分离此混合物是可行的,且分离效果较为理想。

利用模拟软件中的灵敏度分析及正交实验的方法对各参数进行优化,连续侧线精馏塔中侧线出料中的 N,N -二甲基苯胺的质量分数可达98.70%,收率可达96.56%,连续精馏塔塔顶出料中甲醇的质量分数可达99.80%,收率可达91.08%。

参考文献

- [1] 魏道圃,罗会堂,杨艳菊. N,N -二甲基苯胺气相色谱分析[J]. 河南化工,2005,22(10):46.
- [2] 徐龙,祝一锋,李小年. N -甲基苯胺和 N,N -二甲基苯胺合成研究进展[J]. 化工生产与技术,2009,16(3):33-41.
- [3] 李国民,常瑞东. N,N -二甲基苯胺生产工艺进展[J]. 河北化工,2006,29(7):34-35.
- [4] 赵锦波,冯微,顾正桂,等. 萃取精馏分离叔丁醇-异丙醇-水共沸体系的研究与优化[J]. 计算机与应用化学,2015,32(28):1421-1424.
- [5] 詹其伟,顾正桂,姚小利,等. 连续复合精馏提取裂解 C_9 芳烃中三甲苯[J]. 化学工程,2010,38(4):4-7.
- [6] 顾正桂,王春梅,林军,等. 化工分离集成技术与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2010.
- [7] 凌斌,梁玮. 甲醇生产与市场应用前景[J]. 天然气与石油,2008,26(3):51-54.
- [8] 方开泰,马长兴. 正交与均匀实验设计[M]. 北京:科学出版社,2001:19-52.
- [9] 王绍云,向阳,初广文,等. 甲醇精馏系统的模拟与优化研究[J]. 计算机与用化学,2014,32(4):403-407.
- [10] Hossein Shahandeh, Mina Jafari, Norollah Kasiri, et al. Economic optimization of heat pump-assisted distillation columns in methanol-water separation[J]. Energy, 2015, 80(6):496-508.
- [11] Eda Hosgor, Tugba Kucuk, Ilayda N Oksal, et al. Design and control of distillation processes for methanol-chloroform separation[J]. Computers & Chemical Engineering, 2014, 67(26):166-177. ■