

工艺与设备

甲苯二胺分离过程的优化与节能

王 坤 郑世清 李玉刚

(青岛科技大学计算机与化工研究所, 山东 青岛 266042)

摘要:采用双效节能原理对传统的甲苯二胺(TDA)分离工艺进行改进。用 Aspen 模拟软件对全流程进行模拟分析,并结合生产实际提出过程的约束条件,以能耗最小为目标对分离全过程进行优化,得到各塔的最优操作条件。并在此基础上对过程进行热集成得到新的热集成流程。该流程在最优条件下操作时,产品浓度可达到生产要求,公用工程费用比原流程减少了 67.7%。

关键词:甲苯二胺;节能;双效;优化

中图分类号:TQ021.8;TQ246.31

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)S1-0186-04

Optimization and energy saving of separation process for toluene diamine

WANG Kun, ZHENG Shi-qing, LI Yu-gang

(Research Center for Computers and Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The principle of double-effect energy saving was applied to retrofit the traditional separation process for toluene diamine (TDA). With Aspen chemical simulator, combined with practical data, some constraint conditions were put forward. The new separation process was applied to obtain optimal operation conditions of columns, with the minimal energy consumption. Finally, the heat exchangers' network was integrated to achieve a new process with heat integration. The product purity can meet the production requirement, and utility cost of the new process under optimal conditions decreased by 67.7 percent in comparison with the conventional process.

Key words: toluene diamine; energy saving; double-effect; optimization

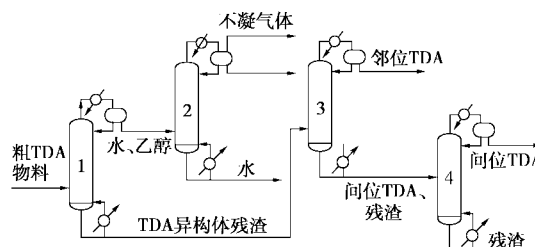
间位甲苯二胺(TDA)是生产甲苯二异氰酸酯(TDI)的主要原料,通过与光气进行光化反应生产 TDI 的方法,称为胺光气化法^[1],该方法工艺成熟,装置生产能力大。TDA 的产量和产品质量直接影响 TDI 的生产、分离过程以及最终产品的质量。TDA 的生产过程中,二硝基甲苯(DNT)氢化制得的粗 TDA 中含有水、溶剂、间位 TDA、邻位 TDA、残渣以及痕量的对位 TDA,其中水、溶剂和残渣必须除去。邻位 TDA 与光气反应不能生成异氰酸酯,而是生成环脲及其聚合物,容易造成沉淀堵塞^[2],也要除去。因此 TDA 的分离过程必不可少且至关重要,如果该分离过程进行得不好,则间位 TDA 的质量达不到要求,结果会严重影响 TDI 产品的质量。笔者等采用双效节能原理^[3],改进甲苯二胺分离过程的脱水塔,提高了脱水塔分离效率,降低了能耗,并用 Aspen^[4-5]模拟软件对双效脱水流程以及甲苯二胺分离全流程进行模拟分析,结合生产实际过程,以能耗最小^[6]为目标对分离过程进行优化,得到全流程的

最优操作条件。该流程在最优条件下操作时,产品浓度可达到生产要求。

1 传统的工艺流程

1.1 流程简介

TDA 的分离有多种方法,笔者对常用的多塔连续精馏的分离方法进行研究,该方法的工艺流程见图 1。



1—脱水塔;2—溶剂回收塔;3—异构体分离塔;4—残渣分离塔

图 1 传统的 TDA 分离过程的工艺流程

收稿日期:2004-03-15;修回日期:2004-05-18

作者简介:王坤(1979-),男,硕士生,wang-kkk@163.com,0532-4023186,020-62857069-720;郑世清(1962-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事化工系统工程领域的研究。

进料粗 TDA 为 DNT 氢化反应后得到的产物,其中含有水、溶剂、间位 TDA、邻位 TDA、残渣以及痕量对位 TDA。粗 TDA 进入脱水塔后,水和溶剂经过塔顶进入溶剂回收塔,TDA、残渣和少量水则经过塔底部进入 TDA 异构体分离塔。在溶剂回收塔内,溶剂从塔的上部采出,塔顶采出少量气相以便除去物料中可能含有的惰性气体,废水从塔底排出并被送去处理。在异构体分离塔中进行分离,从塔顶得到邻位 TDA,间位 TDA 和残渣则进入残渣分离塔。在残渣分离塔内,间位 TDA 从塔顶采出并作为 TDI 的原料储存,残渣则从塔底排出并另行处理。

1.2 工艺分析

图 1 所示的工艺流程中主要物流的参数见表 1。

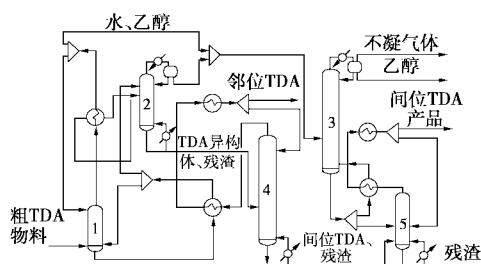
表 1 主要物流状态 kg/h

	溶剂 流量	水 流量	间位 TDA 流量	邻位 TDA 流量	残渣 流量
脱水塔进料	260.0	1335.7	1986.0	111.0	30.0
异构体分离塔塔顶出料	0.0	15.0	11.7	110.0	0.0
残渣分离塔塔顶出料	0.0	0.0	1969.0	3.0	0.0

由表 1 可知,脱水塔塔底温度虽然达到 483K,但是塔底物流中水分含量较多,增大了异构体分离塔的负荷,降低了塔顶邻位异构体的含量。并且脱水塔塔底负荷很高,需要消耗很多的高压蒸汽。最终产品物流中的间位 TDA 的质量分数约为 99.85%,为了满足 TDI 生产过程的需要,必须提高间位 TDA 的含量。该分离过程的公用工程消耗为每吨产品消耗冷却水约 180 t,高压蒸汽约 4.36 t。通过对流程中各塔的操作参数进行分析,对全流程进行集成,可以进一步减少过程的能耗。

2 过程优化

2.1 脱水过程



1—高压脱水塔;2—低压脱水塔;3—溶剂回收塔;
4—异构体分离塔;5—残渣分离塔

图 2 改进的工艺流程

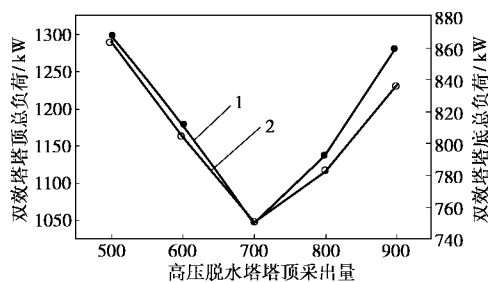
双效流程一般是采用 2 个塔完成 1 个塔的分离任务,2 个塔采用不同的操作条件(主要是压力),高压塔精馏段(一般是塔顶冷凝器)需要移出的热量作为低压塔提馏段(一般是塔底再沸器)的热源。笔者等提出在新的流程中脱水塔使用双效精馏。甲苯二胺是热敏性物料,温度不应超过 483K,否则会生成焦油等副产物。根据物系的物性特点,适合于本过程的双效流程如图 2 所示。

粗 TDA 从塔底进入高压脱水塔,部分水和溶剂从塔顶直接进入溶剂回收塔,其余大部分水、溶剂、TDA 和焦油由塔底经过低压脱水塔分离,塔底出料 TDA 和焦油进入异构体分离塔,水和溶剂也由塔顶进入溶剂回收塔继续分离。高压脱水塔和低压脱水塔完成了图 1 中脱水塔的分离任务。基于脱水塔出料质量分数要求以及能量消耗最小原则,对双效塔进行模拟优化,应满足以下约束条件:

①高压脱水塔和低压脱水塔顶部出料中 TDA 质量分数 $< 10^{-6}$;②异构体分离塔进料中溶剂质量分数 $< 10^{-6}$,水质量分数 $< 10^{-4}$;③双效塔总公用工程负荷最小。

通过模拟发现,理论板数对分离要求的影响不大,只要理论板数达到一定数量并且满足填料喷淋要求,回流比就可以降到很小。高压脱水塔和低压脱水塔的理论板数分别取 4 和 7,高压塔从塔底进料,没有提馏段。当低压脱水塔进料位置在第 2 块板时,不能达到分离要求,进料位置应为第 3 块板。2 个塔的操作压力不仅要满足热集成,还取决于塔底温度,即加热蒸汽的等级,优化结果是高压脱水塔和低压脱水塔压力分别为 0.1 MPa 和 0.01 MPa。

高压脱水塔的塔顶采出量不仅影响塔顶热负荷(即再利用的热负荷),还影响塔底温度和双效塔总热负荷。高压脱水塔采出量与双效塔热负荷(均取绝对值)的关系见图 3。



1—双效塔塔顶总负荷;2—双效塔塔底总负荷

图 3 高压脱水塔采出量与双效塔负荷的关系

由图 3 可见,高压脱水塔顶部采出量最优为 700

kg/h。对于低压脱水塔,进料位置为第 3 块板,回流比取满足约束条件的较小回流比;通过模拟,低压脱水塔的回流比可以取 0.09。类似地,由于对高压脱水塔的塔底出料没有质量分数要求,只需满足塔顶 TDA 质量分数小于 10^{-6} ,回流比可以调到很小,最小回流比为 0.03。

2.2 其他分离过程

对溶剂回收塔、异构体分离塔和残渣分离塔的优化,基于能耗最小和产品质量分数要求,必须满足以下约束条件:

①溶剂回收塔顶部出料中溶剂的质量分数 $\geq 90.5\%$;②异构体分离塔顶部出料中邻位 TDA 质量分数 $> 99.2\%$,塔底部出料中邻位 TDA 质量分数 $< 0.05\%$;③最终产品物流中残渣质量分数 $< 10^{-6}$,间位 TDA 的质量分数 $\geq 99.95\%$ 。

传统流程中异构体分离塔的理论塔板数为 22 块,需要很大的回流比,且塔的热负荷很高。通过模拟得出以下优化条件:在约束条件下选取异构体分离塔理论板数为 28,回流比由 128 减小到 41.4;根据进料位置与回流比的关系,得出异构体分离塔最佳进料位置为第 14 块板;残渣分离塔塔顶饱和回流比为 0.84、进料位置在第 4 块板以上时,残渣含量超过要求,经综合考虑取第 4 块板为进料位置,此时可以取满足分离要求的最小回流比 0.25;溶剂回收塔最佳进料位置是第 14 块板,回流比取 2.5。

优化后的流程中主要产品的物流状态见表 2。

表 2 新流程中主要产品的物流状态

	温度/ K	溶剂 流量/ $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$	水流 量/ $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$	间位 TDA 流量/ $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$	邻位 TDA 流量/ $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$	残渣 流量/ $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$
溶剂回收塔塔顶	350	259.760	22.230	0.000	0.000	0.000
异构体分离塔塔顶	428	0.000	0.003	0.890	110.140	0.000
残渣分离塔塔顶	454	0.000	0.000	1974.140	0.800	0.000

由表 2 可以推算出,溶剂回收塔顶部出料物流中溶剂质量分数达到 92.1%,异构体分离塔塔顶出料物流中邻位异构体的质量分数达到 99.2%,产品物流中间位 TDA 质量分数达到 99.95%,产品中残渣质量分数小于 10^{-6} ,产品质量均达到设计要求。

3 全流程集成

新流程中各塔出料的主要物流状态见表 3。

由表 3 可以看出,在新流程中高压脱水塔和溶

剂回收塔塔底再沸器温度较低,而异构体分离塔和残渣分离塔塔顶冷凝器温度与负荷都很高,因此可以利用异构体分离塔和残渣分离塔的塔顶冷凝热分别加热高压脱水塔和溶剂回收塔的再沸器。通过对低压脱水塔内温度分布分析发现,进料板以下的相邻塔板之间温差大于 80K,并且第 4 块板的温度比高压脱水塔塔顶物流温度低 28K 左右,因此在低压脱水塔第 4 块板采用中间再沸器,用高压脱水塔塔顶冷凝热作为中间再沸器的热源。

表 3 各塔出料的主要物流状态

	高压 脱水塔 塔顶	高压 脱水塔 塔底	异构体 分离塔 塔顶	溶剂 回收塔 塔底	残渣 分离塔 塔顶
温度/K	357	379	428	372	454
出料总流量/ $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$	791.0	3792.7	4712.5	1837.0	2468.7

结合全流程的热集成,适当增大高压脱水塔回流比可以减少低压脱水塔塔底高压蒸汽的用量,使得全流程公用工程费用最小。

高压脱水塔回流比与流程公用工程费用之间的关系见图 4。

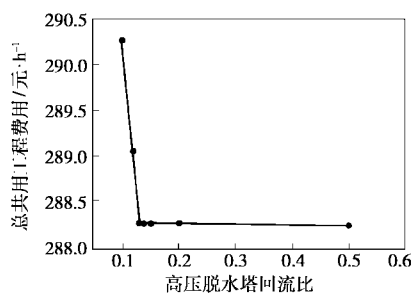


图 4 高压脱水塔回流比与公用工程费用的关系

通过对低压脱水塔模拟,为了满足传热温差大于 10K,中间再沸器热负荷不能大于 418 kW。当回流比大于 0.13 时,由于高压脱水塔冷凝热不能完全用于低压脱水塔中间再沸器的加热,需要增加 1 个换热器来满足塔顶的换热要求,冷热公用工程负荷却没有明显减少,所以高压脱水塔的最佳回流比为 0.13。各塔的设计和操作参数见表 4。

由表 4 可见,传统的 TDA 分离工艺流程中能量消耗很大,新流程减少了高压蒸汽和冷却水的用量,每吨产品需要冷却水约 86.4 t,节省 51.8%,高压蒸汽约 1.38 t,节省 68.6%,全流程公用工程费用与传统流程相比节省了 67.7%。

表4 2种方案各塔参数及能耗比较

操作单元	原流程				新流程				
	脱水塔	溶剂回收塔	异构体分离塔	残渣分离塔	高压脱水塔	低压脱水塔	溶剂回收塔	异构体分离塔	残渣分离塔
操作压力/MPa	0.100	0.100	0.004	0.004	0.100	0.010	0.100	0.004	0.004
冷凝器温度/K	359	348	426	454	357	318	350	428	454
再沸器温度/K	483	373	479	483	379	483	372	483	483
回流比	0.55	10.00	128.00	0.84	0.13	0.09	2.50	41.40	0.25
理论板数	9	20	22	6	4	7	20	28	6
冷凝器热负荷/kW	-1417	-542	-1613	-568	-418	-629	-264	-732	-372
再沸器热负荷/kW	1586	561	1590	514	464	285	330	718	343
中间再沸器负荷/kW						418			
高压蒸汽消耗 ^① /kg			4361				1380		
冷却水消耗 ^② /t			180.0				86.4		

注:①、②分别指生产 1t 产品所消耗的蒸汽及冷却水质量。

4 结论

通过模拟分析,对脱水塔采用双效流程进行改进,调节 2 个塔的采出量,满足了双效塔之间的分离和换热要求,优化后不仅提高了塔的分离效果,而且降低了塔底温度,使双效脱水流程的塔底加热蒸汽可以采用异构体分离塔塔顶冷凝热作为热源,节省了公用工程用量。对异构体分离塔进行改进,将理论塔板数增加到 28,减小了回流比,高压蒸汽的用量减少了 50%。对溶剂回收塔和残渣分离塔进行模拟计算,得出各塔最优操作条件并对 TDA 分离全流程进行了优化,使得产品质量提高,符合后续生产

要求。分析流程中各塔物流的状态,对 TDA 分离全流程进行能量集成,减少了高压蒸汽和冷却水的用量,每吨产品节省了冷却水 51.8%,高压蒸汽 68.6%,公用工程费用节省了约 67.7%。

参考文献

- [1] 赵新强,王延吉.[J].化学通报,2001,64(4):201-205.
- [2] 蔡宏国.[J].甘肃化工,1992,5(3):18-21.
- [3] 冯霄,李勤凌.化工节能原理与技术[M].北京:化学工业出版社,1998.62-120.
- [4] 陈晓春,马桂荣.[J].现代化工,2002,22(3):14-17.
- [5] 杨万红,孟小琼,都健.[J].现代化工,2002,22(7):39-42.
- [6] 王勇.甲苯二胺制造过程的优化综合[D].青岛:青岛科技大学,2003.15-40. ■

(上接第 185 页)

符号说明

a	状态方程参数	V	摩尔体积, m^3/mol
b	状态方程参数	y	溶解度, mol/mol
C	摩尔浓度, mol/L	ω	偏心因子
k'	特征常数	下标	
M	分子质量, g/mol	1	溶剂
n	摩尔数, mol	2	溶质
p	压力, Pa	c	临界值
R	气体常数	i	各状态点
T	温度, K	r	对比值

参考文献

- [1] 朱自强.超临界流体技术——原理及应用[M].北京:化学工业出版社,2000.
- [2] McHugh M A, Krukonis V J. Supercritical Fluid Extraction Principles and Practice[M]. Boston: Butterworths, 1986.
- [3] Fornari R E, Alessi P, Kikic I. [J]. Fluid Phase Equilibria, 1990, 57: 1.
- [4] Peng D Y, Robinson D B. [J]. Ind Eng Chem Fundam, 1976, 15: 59.
- [5] McHugh M A, Paulaitis M E. [J]. J Chem Eng Data, 1980, 25: 326. ■