

连续减压侧线精馏精制 200 号聚醚胺的 模拟与实验研究

李 松¹, 苏 复¹, 顾正桂^{1,2}, 曹晓艳¹

(1. 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)

(2. 江苏沿江化工资源开发研究院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 采用连续减压侧线精馏对 200 号聚醚胺进行精制研究, 通过 Aspen plus 模拟软件考察精制过程中各因素对分离效果的影响, 优化分离过程条件, 确定最佳操作参数. 优化后, 侧线采出中目标组分伯胺质量分数为 94.38%, 收率为 92.01%. 在稳态模拟优化条件基础上, 通过 Aspen dynamics 建立连续减压侧线精馏的动态控制结构, 考察了在发生不同扰动工况下各项控制指标的变化情况, 结果表明动态控制结构 CS1 可很好地应对精馏过程的扰动. 在模拟优化条件的基础上, 建立连续侧线减压精馏装置进行精馏实验验证, 实验值与模拟值基本一致.

[关键词] 连续减压侧线精馏, 200 号聚醚胺, Aspen plus 模拟软件, 动态模拟

[中图分类号] TQ028.4 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-1292(2019)04-0106-07

Simulation and Experimental Study on Refining No.200 Polyetheramines by Continuous and Vacuum Side-Line Distillation

Li Song¹, Su Fu¹, Gu Zhenggui^{1,2}, Cao Xiaoyan¹

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

(2. Research Institute of Development of Chemical Resources along the Yangtze River in Jiangsu Province, Nanjing 210097, China)

Abstract: No.200 polyetheramines is refined by continuous and vacuum side-line distillation. The simulation study of each parameter in the refining process is carried out by Aspen plus simulation software. The influence of each factor on the side-line distillation effect is investigated. Separation process conditions are optimized to determine optimal operating parameters. At this time, the mass fraction of target component primary amine can reach 94.38%, and the yield is 92.01%. On the basis of steady state simulation optimization conditions, the dynamic control structure of continuous and vacuum side-line distillation is established by Aspen dynamics. The changes of various control indexes under different disturbance conditions are investigated. The results show that the dynamic control structure CS1 can cope well with the disturbance of the distillation process. According to the simulated optimization conditions, the continuous and vacuum side-line distillation unit is established for the experimental verification. The experimental results are basically the same as the simulation results.

Key words: continuous and vacuum side-line distillation, No.200 polyetheramines, Aspen plus, Aspen dynamics

200 号聚醚胺是指分子量在 230 左右的聚醚胺产品, 在聚脲喷涂、大型复合材料制成和汽车汽油清洁剂等众多领域均得到了广泛应用^[1]. 在聚醚胺系列产品中 200 号聚醚胺的市场需求量接近需求总量的一半, 同时其合成工艺技术要求更为苛刻, 目前国内仅少数几家企业能够生产. 对于聚醚胺产品的性能而言^[2], 绝大多数国产聚醚胺产品与国际主流厂商生产的聚醚胺产品相比存在着不小的差距, 亟待进行技术升级, 完善工艺流程. 实验室通过聚醚多元醇氨化反应制取的 200 号聚醚胺粗品与国外同类产品相比, 总胺值和伯胺纯度偏低, 粗品中含有少量聚醚醇原料以及仲胺、叔胺等杂质. 由于产品沸点较高、粘度较大, 采用常规的分离手段难以有效分离. 因此, 选择一种高效的分离方法对聚醚胺粗品进行分离精制具有

收稿日期: 2019-06-26.

基金项目: 江苏省重点研发计划(BE2018128).

通讯联系人: 苏复, 博士, 实验师, 研究方向: 化工分离集成工程. E-mail: sufu@njnu.edu.cn

很高的研究价值. 目前对于聚醚胺的分离精制鲜有文献报道. 结合聚醚胺粗品的物化性质,本文提出采用连续减压侧线精馏^[3]的方法对 200 号聚醚胺粗品进行精制. 相较于传统的多塔精馏方法,在得到高纯度伯胺的前提下,能耗和塔件成本均有明显降低. 同时,在 Aspen plus 模拟软件对精馏工艺进行稳态模拟优化的基础上,利用 Aspen dynamics 动态模拟软件对精馏工艺进行动态模拟研究^[4],为精馏塔设置了有效的动态控制结构.

1 稳态模拟研究

1.1 精制工艺

选择 Aspen plus 中的精馏塔严格计算模块 (RadFrac) 对分离过程进行模拟计算^[5]. 由于在 Aspen plus 数据库中缺少聚醚胺的组分性质,需利用虚拟组分进行物性估算. 因为精馏过程要求很高的真空度以及虚拟组分的存在,物性方法采用 BK10 进行模拟计算,侧线精馏工艺流程如图 1 所示. 分离工程为一个侧线精馏塔,原料通过泵送进入侧线精馏塔,仲叔胺杂质从塔顶采出,侧线得到高纯度伯胺,塔釜出重组分.

1.2 不同操作因素对侧线精馏效果影响

采用 Aspen plus 进行精馏过程的模拟研究,分别对塔板数、塔顶采出量、侧线采出量、原料进料位置、侧线采出位置及回流比进行灵敏度分析,考察其对分离效果的影响,确定最佳精馏操作参数. 初始模拟条件如表 1 所示. 表 1 中, F 为进料量; D 为塔顶采出量; D_{ce} 为侧线采出量; R 为回流比; N 为塔板数; N_f 为进料位置; N_{ce} 为侧线采出位置. 各参数对精馏效果的影响如图 2~图 7 所示.

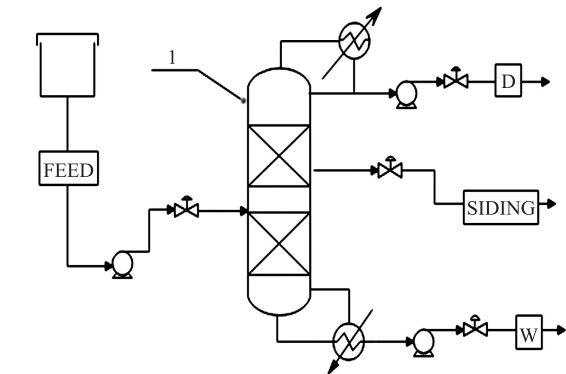


图 1 工艺流程图

Fig. 1 Process flow chart

表 1 精馏模拟初始参数

| Table 1 Initial parameters of the distillation simulation | | | |
|---|-------|----------|------|
| 参数 | 数值 | 参数 | 数值 |
| $F/(\text{kg/h})$ | 1 000 | N | 20 |
| $D/(\text{kg/h})$ | 94 | N_f | 15 |
| $D_{ce}/(\text{kg/h})$ | 660 | N_{ce} | 6 |
| R | 5 | 物性方法 | BK10 |

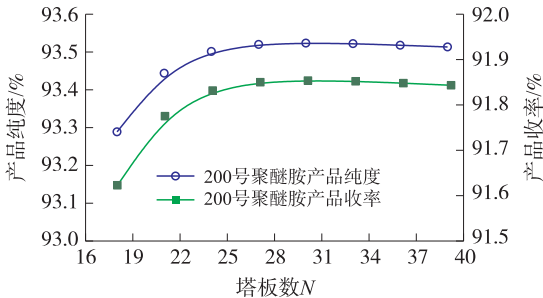


图 2 塔板数的影响

Fig. 2 Impact of the number of stages

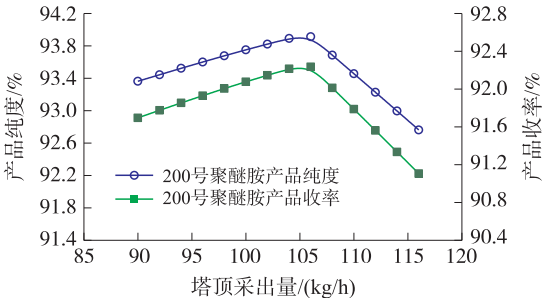


图 3 塔顶采出量的影响

Fig. 3 Impact of the top output rate

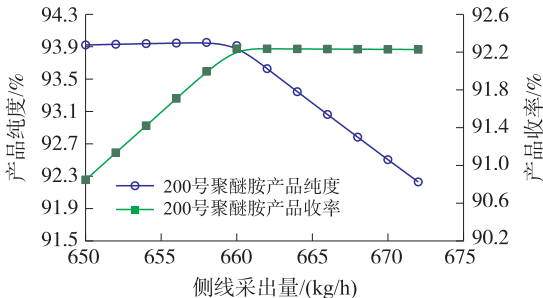


图 4 侧线采出量的影响

Fig. 4 Impact of the side-line output rate

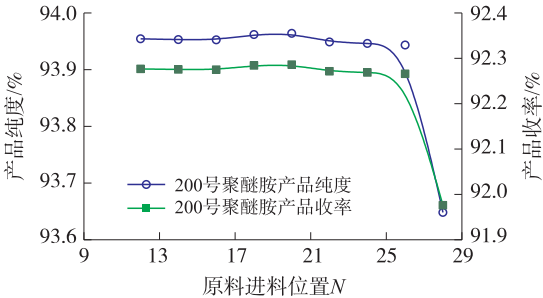


图 5 原料进料位置的影响

Fig. 5 Impact of the feed stage on separation

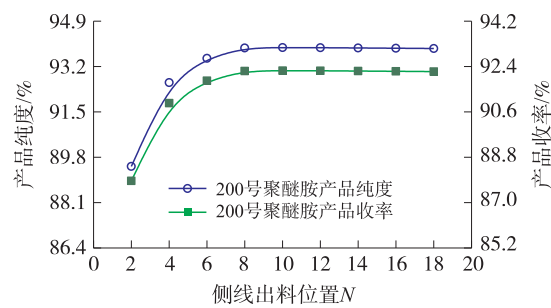


图 6 侧线出料位置的影响

Fig. 6 Impact of the side-line extraction stage

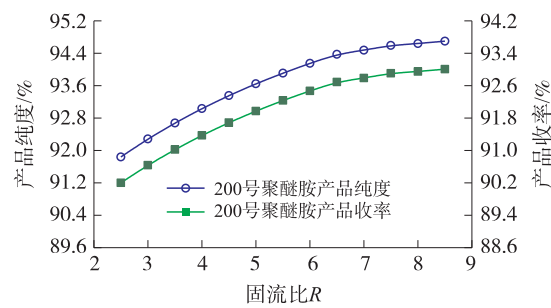


图 7 回流比的影响

Fig. 7 Impact of the reflux ratio

1.3 工艺条件优化

对侧线精馏塔的工艺条件进行正交试验优化,以侧线采出中伯胺的质量含量为依据,按照 $L_{25}(5^6)$ 正交表安排模拟实验,各因素对伯胺质量含量影响如表 2 所示.

表 2 正交试验设计及结果

Table 2 Design and results of orthogonal experiment

| 序号 | 因素 | | | | | | $\omega/\%$ |
|----|-------|--------|------|-------|-------|--------|-------------|
| | A | B | C | D | E | F | |
| 1 | 1(24) | 1(88) | 1(2) | 1(9) | 1(4) | 1(655) | 90.85 |
| 2 | 1(24) | 2(94) | 2(3) | 2(12) | 2(6) | 2(659) | 92.21 |
| 3 | 1(24) | 3(100) | 3(4) | 3(15) | 3(8) | 3(663) | 93.20 |
| 4 | 1(24) | 4(106) | 4(5) | 4(18) | 4(10) | 4(667) | 92.92 |
| 5 | 1(24) | 5(112) | 5(6) | 5(21) | 5(12) | 5(671) | 92.13 |
| 6 | 2(26) | 1(88) | 2(3) | 3(15) | 4(10) | 5(671) | 92.12 |
| 7 | 2(26) | 2(94) | 3(4) | 4(18) | 5(12) | 1(655) | 92.93 |
| 8 | 2(26) | 3(100) | 4(5) | 5(21) | 1(4) | 2(659) | 92.41 |
| 9 | 2(26) | 4(106) | 5(6) | 1(9) | 2(6) | 3(663) | 93.66 |
| 10 | 2(26) | 5(112) | 1(2) | 2(12) | 3(8) | 4(667) | 90.20 |
| 11 | 3(28) | 1(88) | 3(4) | 5(21) | 2(6) | 4(667) | 92.60 |
| 12 | 3(28) | 2(94) | 3(4) | 1(9) | 3(8) | 5(671) | 93.55 |
| 13 | 3(28) | 3(100) | 5(6) | 2(12) | 4(10) | 1(655) | 94.20 |
| 14 | 3(28) | 4(106) | 1(2) | 3(15) | 5(12) | 2(659) | 91.88 |
| 15 | 3(28) | 5(112) | 2(3) | 4(18) | 1(4) | 3(663) | 90.90 |
| 16 | 4(30) | 1(88) | 4(5) | 2(12) | 5(12) | 3(663) | 73.10 |
| 17 | 4(30) | 2(94) | 5(6) | 3(15) | 1(4) | 4(667) | 92.36 |
| 18 | 4(30) | 3(100) | 1(2) | 4(18) | 2(6) | 5(671) | 90.98 |
| 19 | 4(30) | 4(106) | 2(3) | 5(21) | 3(8) | 1(655) | 92.70 |
| 20 | 4(30) | 5(112) | 3(4) | 1(9) | 4(10) | 3(663) | 74.10 |
| 21 | 5(32) | 1(88) | 5(6) | 4(18) | 3(8) | 2(659) | 93.71 |
| 22 | 5(32) | 2(94) | 1(2) | 5(21) | 4(10) | 3(663) | 91.49 |
| 23 | 5(32) | 3(100) | 2(3) | 1(9) | 5(12) | 4(667) | 69.89 |
| 24 | 5(32) | 4(106) | 3(4) | 2(12) | 1(4) | 5(671) | 90.82 |
| 25 | 5(32) | 5(112) | 4(5) | 3(15) | 2(6) | 1(655) | 93.73 |

表 2 中 A、B、C、D、E、F 和 ω 分别代表精馏工艺中的塔板数、塔顶出料量、回流比、进料位置、侧线出料位置、侧线采出量以及侧线物流中目标产物伯胺的质量含量. 以伯胺质量含量为依据,各因素影响的分析结果如表 3 所示,其中 K 表示每个因素各水平下的指标总和.

表 3 以伯胺质量分数为依据的正交结果分析

Table 3 Range analysis data of the mass fraction of primary amine

| 项目 | | 因素 | | | | | |
|----------|-----|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | A | B | C | D | E | F |
| ω | K1 | 0.910 | 0.873 | 0.899 | 0.834 | 0.915 | 0.918 |
| | K2 | 0.910 | 0.912 | 0.864 | 0.869 | 0.926 | 0.908 |
| | K3 | 0.836 | 0.869 | 0.876 | 0.914 | 0.927 | 0.849 |
| | K4 | 0.914 | 0.913 | 0.880 | 0.910 | 0.890 | 0.869 |
| | K5 | 0.867 | 0.871 | 0.920 | 0.910 | 0.826 | 0.905 |
| | 极差 | 0.078 | 0.044 | 0.056 | 0.080 | 0.101 | 0.069 |
| | 优水平 | A_4 | B_4 | C_5 | D_3 | E_3 | F_1 |
| 优组合 | | $A_4B_4C_5D_3E_3F_1$ | | | | | |

以侧线采出中伯胺质量含量为依据,各因素极差表现为: $E>D>A>F>C>B$,可知侧线采出位置的变化对精馏效果的影响最为显著.通过分析当塔板数 $A=30$ 、塔顶出料量 $B=106\text{ kg/h}$ 、回流比 $C=6$ 、进料位置 $D=15$ 、侧线采出位置 $E=8$ 、侧线采出量 $F=655\text{ kg/h}$ 时为最优条件,此时侧线采出中伯胺的质量含量为 94.38%、收率为 92.01%,侧线塔再沸器热负荷为 52.27 kW、冷凝器热负荷为 -67.44 kW.

2 动态模拟研究

以上述侧线精馏稳态模拟的最优条件为基础,利用 Aspen Dynamics 软件模拟连续减压侧线精馏的动态过程^[6],探究控制方案的控制效果.采用“启发式方法”^[7]来确定回流罐、塔釜的持液体积,确定其合适尺寸.通过泵、阀门的参数调整来保证精馏塔的压力平衡,使稳态模型成功转化成压力驱动的动态模型.

2.1 控制系统设计

在动态体系中,为实现对精馏系统的良好控制,需对侧线塔的塔顶压力、回流罐液位、侧线采出量及其他关键物流的流量进行有效控制.本文采用塔板温度控制来实现对产物纯度的间接控制^[8].在控制结构 CS1 中,根据 Luyben^[9]提出的温度斜率法来选择控温板.精馏塔塔板温度剖面图如图 8 所示,第 28~29 块塔板的温度上升最快,依据温度灵敏板的筛选原则,考虑将第 29 块塔板作为温度控制板,经模拟后发现将第 29 块塔板作为灵敏板是行之有效的.图 9 为连续减压侧线精馏的控制结构 CS1.

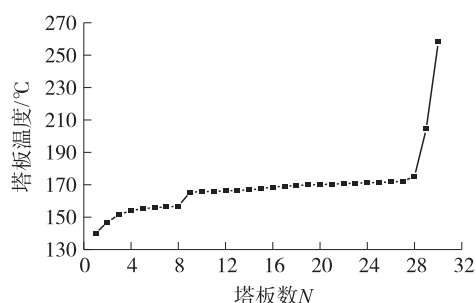


图 8 侧线精馏塔塔板温度剖面图

Fig. 8 Temperature profile of the sideline distillation column

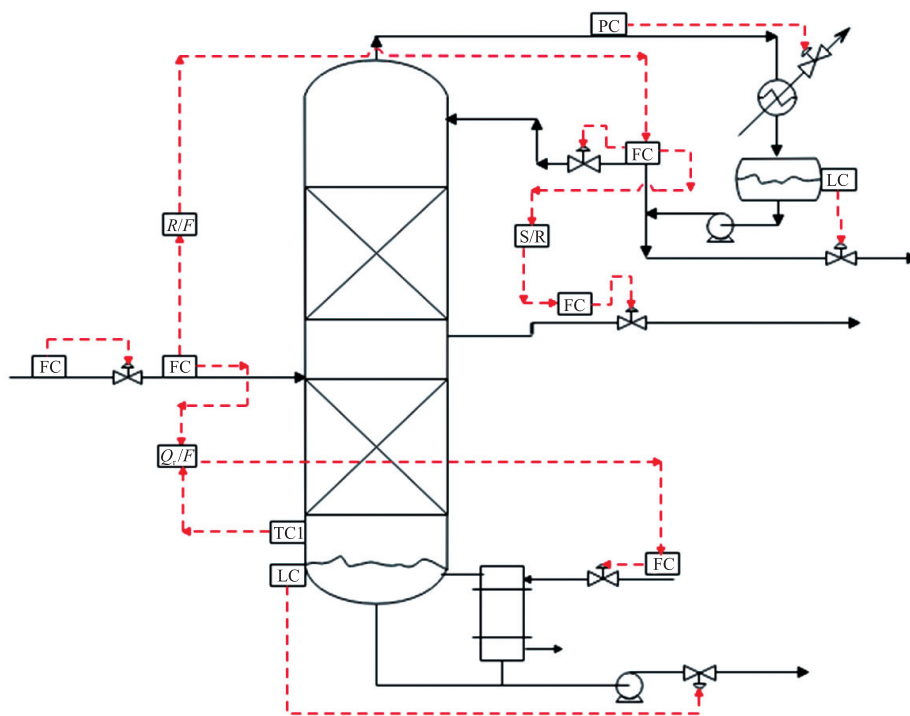


图 9 控制结构 CS1

Fig. 9 Control structure CS1

控制结构 CSI 的控制策略如下:

- (1) 通过改变冷凝器的热负荷输出控制塔身的操作压力(反作用);
- (2) 通过改变塔顶采出量来维持回流罐的液位恒定(正作用);
- (3) 通过流量控制器实现对进料量大小的控制(反作用);
- (4) 通过进料量与回流量(R/F)的比例控制器实现对回流量的控制(正作用);

- (5)通过流量控制器实现对侧线采出量的控制(正作用);
- (6)通过回流量与侧线采出量(S/R)的比例控制器来控制侧线物流流量控制器的输入值,实现侧线采出量的串级控制;
- (7)通过改变塔釜采出量来保持塔釜液位恒定(正作用);
- (8)通过进料量与再沸器热负荷(Q_r/F)的比例控制器来实现对再沸器热量输入的控制,通过处于第 29 块塔板的温度控制器调节比例控制器的比值大小.

在动态模拟中,由于温度测量会存在动态延迟导致的时间滞后^[10],故需在原基础上设置一个时间为 1 min 的死时间(Deadtime)控制元件. 对温度控制器 TC1 进行继电-反馈测试调谐测得积分时间和增益,调谐结果如图 10 所示,调谐参数如表 4 所示.

表 4 温度控制器的调谐参数

| Table 4 Tuning parameters of the temperature controller | |
|---|-------------|
| 因素 | TC1 |
| 被控量 | $T_{1,29}$ |
| 操作变量 | Q_r/F 的比例 |
| 增益 | 3.3781 |
| 积分时间/min | 9.24 |

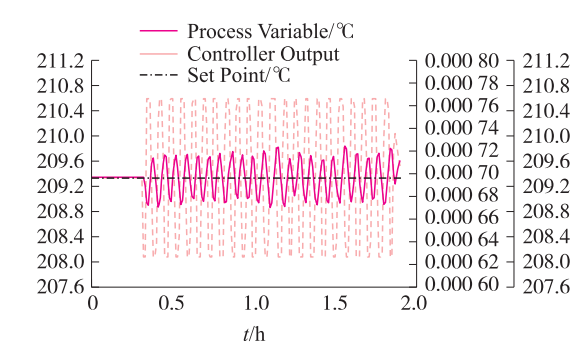


图 10 温度控制器的继电-反馈测试结果

Fig. 10 Relay-feedback test results for temperature controllers

通过设置进料流量与回流量的 R/F 比例控制器来实现控制系统的前馈控制,提前对系统发生的进料扰动作出响应. 同时通过温度控制器 TC1 与比例控制器 Q_r/F 的串级控制,实现系统更为紧凑的反馈机制. 对于侧线精馏塔的有效控制,最核心的问题是如何控制侧线采出量的大小,通过设置侧线采出量与回流量的比例控制来保证当系统发生扰动时能够及时有效地调整侧线采出量,使之达到合理范围.

2.2 动态响应性能

通过改变系统进料量和进料组成来考察上述精馏工艺控制系统的动态反应过程,实现对该控制方案控制性能的考察.

在系统运行到 1 h 时对系统施加 $\pm 10\%$ 进料流量扰动,考察精馏塔主要性能指标的变化情况,动态控制结果如图 11 所示. 从图中可知,当系统进料流量发生 $\pm 10\%$ 的扰动时,系统在运行到 2.5 h 时可回到新的稳定状态. 此时侧线采出物流中的伯胺质量含量在发生一定程度的偏移后基本返回到规定值,控温板的温度也可返回到规定水平. 侧线采出量与塔釜再沸器的变化范围处于合理范畴.

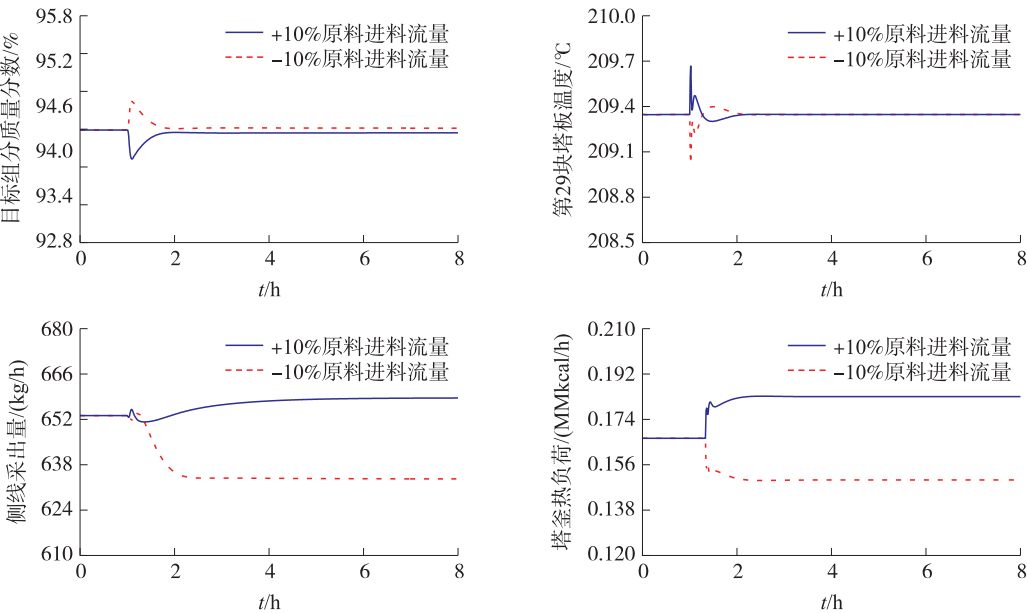


图 11 进料流量干扰

Fig. 11 The interference of feed flow

图 12 为在系统在进料组成中伯胺质量含量发生 $\pm 10\%$ 变化时的动态控制结果. 当面对扰动时, 系统可在 2.5 h 左右达到新的稳态. 此时侧线采出物流中目标产物纯度与规定值相比偏移较小, 处于合理范围, 其他参数均能恢复到规定水平.

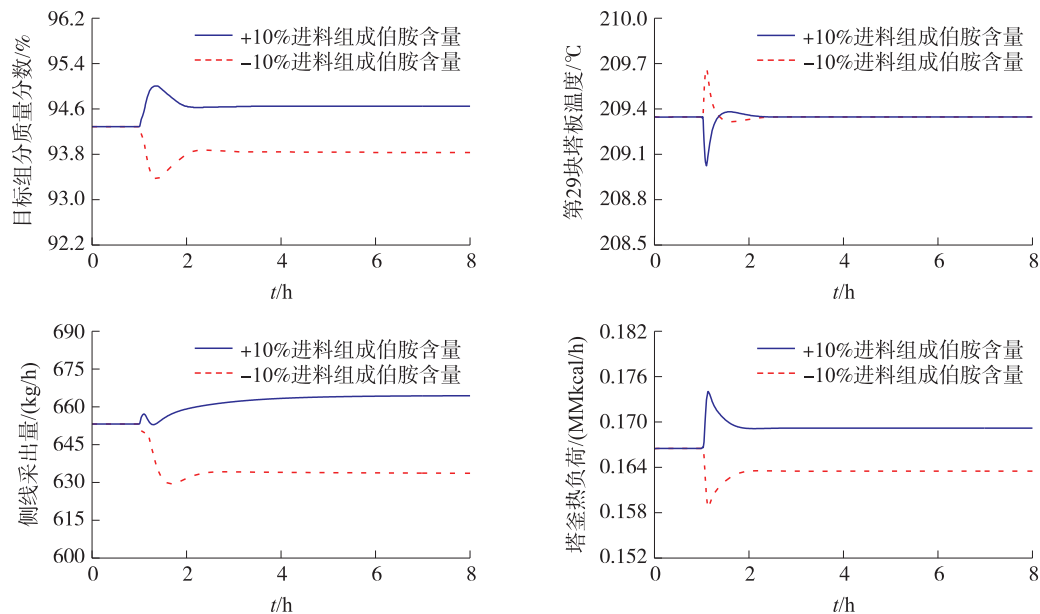


图 12 进料组成干扰

Fig. 12 The interference of feed composition

通过对系统添加进料流量及进料组成的干扰, 考察控制系统的性能, 结果表明控制结构 CS1 可很好地应对精馏系统发生的扰动, 精馏体系各参数均能实现良好控制.

3 实验研究

3.1 实验装置及分析条件

建立侧线精馏装置, 如图 13 所示. 本实验在常温、减压(10 kPa)条件下操作, 选用玻璃塔器, 塔内装填 $\Phi 2.0\text{ mm}\times 2.0\text{ mm}$ θ 型高效金属填料、等板高度 HETP = 40 mm, 塔釜采用 ZDHW 型调温电热套梯度加热, 塔顶采用冷凝水进行冷却. 减压装置为 SHZ III 型循环水式真空泵.

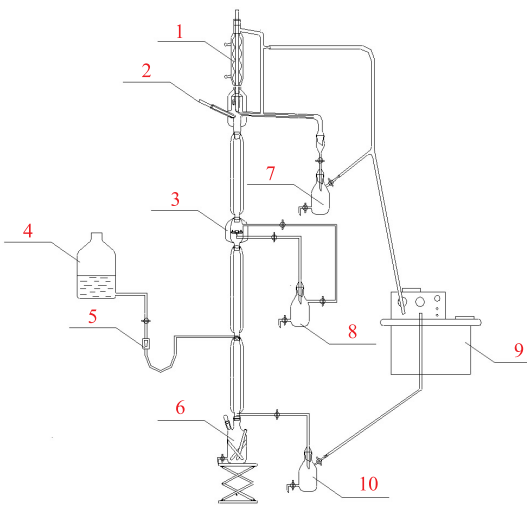
采用 Agilent Technologies 7890A GC 气相色谱仪, 利用氢火焰检测器(FID)对产品进行分析.

3.2 实验结果

针对连续减压侧线精馏各参数的模拟优化研究, 在最优条件下进行验证性实验. 实验操作条件如下: 填料塔高度为 1 200 mm, 进料位置位于塔身中部, 侧线出料位置位于距塔顶 300 mm 处, 原料进料速度为 2.0 mL/min, 回流比为 6.0, 调节侧线采出速度为 1.2 mL/min, 在该工艺条件下进行操作, 可以较好地实现产品的分离. 侧线出料经气相色谱分析及胺值测定, 目标产物主要性能指标如表 5 所示. 实验结果与模拟值相比误差 $<5\%$, 表明实验和模拟值基本一致, 结果准确可靠.

表 5 目标产物主要性能指标

| Table 5 Main performance index of target product | | | |
|--|------------------|-------------------|--------|
| 性能指标 | 总胺值/ (mmol/g) | 仲叔胺值/ (mmol/g) | 伯胺含量/% |
| 侧线产物 | 9.2 | 0.15 | 98.37 |



1.内冷凝装置;2.温度计;3.侧线出料装置;4.原料罐;
5.流量计;6.塔釜;7.塔顶出料收集瓶;8.侧线出料收集瓶;
9.循环水式真空泵;10.塔釜出料瓶

图 13 减压侧线精馏装置

Fig. 13 Device of reduced pressure side-distillation

4 结语

采用 Aspen plus 模拟软件模拟连续减压侧线精馏精制 200 号聚醚胺过程,对各参数进行灵敏度分析及正交试验优化,优化后侧线出料中伯胺质量含量可达 94.38%,收率为 92.01%。在 Aspen Plus 稳态模拟的最优条件下建立过程的动态模型,考察其在面对进料流量和组成扰动下的控制性能,结果表明,控制结构 CS1 可很好地应对精馏系统发生的扰动,精馏体系各参数均能满足规定条件。在模拟的最优条件下进行连续减压侧线精馏实验验证,实验侧线产品总胺值为 9.2 mmol/g,伯胺质量含量为 98.37%,模拟值与实验值存在 5%以内的误差,实验与模拟结果具有一定的参考价值。

[参考文献](References)

- [1] 陈旻,刘杰,巫书刚. 聚醚胺制备及其应用研究进展[J]. 塑料助剂,2013(2):6-11.
CHEN M,LIU J,WU S G. Development of synthesis and application of amine-terminated polyether[J]. Plastic additives,2013(2): 6-11.(in Chinese)
- [2] 房连顺,董晓红,周兴贵. 一种连续化制备聚醚胺的方法:106633029 A[P]. 2018-08-17.
FANG L S,DONG X H,ZHOU X G. A method for preparing polyetheramines by continuous synthesis:106633029 A[P]. 2018-08-17.(in Chinese)
- [3] 曹晓艳,顾正桂,冯微. 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[J]. 现代化工, 2016(4):167-169.
CAO X Y,GU Z G,FENG W. Process design and optimization of continuous side-distillation for methanol-water-dimethylaniline-trimethylaniline mixture[J]. Modern chemical industry,2016(4):167-169.(in Chinese)
- [4] 赵建章,邓建军. 丙烯差压热耦合精馏塔动态模拟与控制[J]. 现代化工,2018,38(3):223-228.
ZHAO J Z,DENG J J. Dynamic simulation and control of differential pressure thermally coupled distillation in separation of propylene-propane mixture[J]. Modern chemical industry,2018,38(3): 223-228.(in Chinese)
- [5] 梁朋,康伟,高瑞昶. Aspen Plus 模拟甲醇-乙醇-水体系的萃取精馏[J]. 现代化工,2017,37(12):197-200.
LIANG P,KANG W,GAO R C. Simulation of extractive distillation of methanol,ethanol and water by Aspen Plus[J]. Modern chemical industry,2017,37(12): 197-200.(in Chinese)
- [6] GRUETZMANN S,FIEG G. Startup operation of middle-vessel batch distillation:modeling and simulation[J]. Ind Eng Chem Res,2008,47(3):813-824.
- [7] 李春利,彭飞,谢江维. 热模隔板塔分离三组分混合物的模拟与控制研究[J]. 现代化工,2018,38(1):183-187.
LI C L,PENG F,XIE J W. Simulation and control on separation of three-component mixtures by hot modelled dividing wall column[J]. Modern chemical industry,2018,38(1): 183-187.(in Chinese)
- [8] LING H,LUYBEN W L. Temperature control of the BTX divided-wall column[J]. Ind Eng Chem Res,2010,49(1):189-203.
- [9] LUYBEN W L. Aspen dynamics simulation of a middle-vessel batch distillation process[J]. Journal of process control,2015(33): 49-59.
- [10] TAQVI S A,TUFA L D,MUHADIZIR S. Optimization and dynamics of distillation column using aspen plus[J]. Procedia engineering,2016,148:978-984.

[责任编辑:严海琳]