

# 乙基胺分离系统各塔的设计和模拟计算

李群生 陈 文

(北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029)

**摘 要:** 根据各物料挥发度的不同以及三乙胺与乙醇、水的三元共沸物在不同压力下共沸组成的不同,对乙基胺粗产品进行了分离。乙基胺分离系统包括 6 个塔,精馏后得到纯的一乙胺、二乙胺、三乙胺产品。利用模拟软件 Aspen Plus 对乙基胺分离系统进行了设计和模拟计算,得到了各塔理论板数和回流比等设计参数。精馏后产品的质量纯度满足一乙胺不低于 0.995,二乙胺不低于 0.995,三乙胺不低于 0.998 的要求。通过对分离系统中各塔冷凝器和再沸器热负荷的计算,得到了年产 30000t 乙基胺分离系统所需要提供的冷却水量约为 1669 t/h,需要提供的中压饱和蒸汽约为 25.7 t/h,需要提供的低压饱和蒸汽约为 15.1 t/h。

**关键词:** 乙胺; Aspen Plus; 模拟计算; 理论板数; 回流比

**中图分类号:** TQ028.4

## 引 言

乙基胺是一种重要的精细化工中间体,有一乙胺、二乙胺、三乙胺 3 个品种。目前我国乙基胺生产量远满足不了市场需求,很大部分仍依靠进口。

过去我国乙基胺的开发研究和生产主要着重于军工需要,长期处于保密封锁状态,其生产和分离技术报道较少<sup>[1-2]</sup>。现国内的乙基胺生产技术多为引进,但分离过程中常出现分离效果不好、串料严重等问题,影响装置的运行效率,需要进一步的优化。浙江某乙基胺生产企业利用 Aspen Plus 软件对分离系统中的脱轻塔进行了模拟计算和设计,但没有对分离系统中后续各塔进行模拟计算<sup>[3]</sup>。

本文根据工厂提供的粗产品数据和分离要求,利用模拟软件 Aspen Plus,对年产 30000t 乙基胺分离系统进行了设计和模拟计算,得到了各塔的理论板数、进料位置、回流比和馏出量等操作参数,为进一步进行塔设备的设计和改造提供理论依据。

## 1 乙基胺分离系统流程

### 1.1 乙基胺分离依据

乙基胺合成粗产品中,氢气、甲烷、氨、一乙胺、

二乙胺、乙醇、三乙胺和水的沸点依次升高,三乙胺与水和乙醇形成共沸物。乙基胺的分离工艺主要是利用各物料挥发度的不同以及三乙胺与乙醇、水的三元共沸物在不同压力下共沸组成的不同,分别得到纯的一乙胺、二乙胺、三乙胺产品。

根据难分离的组分放在最后处理和最好将各组分逐个从塔顶馏出的经验规则,先将氨及轻气体(氢气和甲烷)、一乙胺和二乙胺逐一从塔顶馏出,塔底主要剩余共沸物。利用不同压力下三乙胺与乙醇、水的共沸组成不同的特点,控制压力,塔顶蒸出乙醇和三乙胺的混合物,对其再分离得到纯的三乙胺;塔底组分除水后返回循环罐。其分离流程简图如图 1 所示。

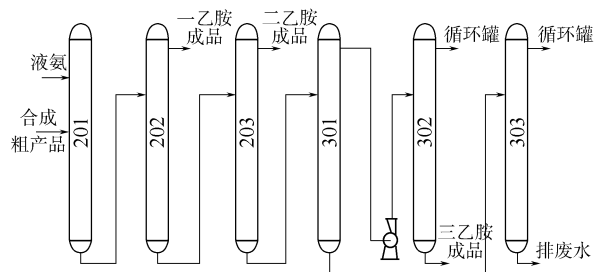


图 1 乙基胺分离流程简图

Fig. 1 Simplified diagram of the ethylamine separation process

### 1.2 乙基胺分离各塔

T-201 塔为氨塔,目的是将粗产品中未反应的氨及轻气体(氢气和甲烷)的混合气分离出来,然后氨混合气从塔顶返回合成系统。釜液经脱氨后,用

收稿日期: 2009-06-10

基金项目: 国家“863”计划(2006BAI09B07-01); 国家“973”计划(2007CB714304)

第一作者: 男, 1963 年生, 教授

E-mail: liqs@mail.buct.edu.cn

自动调节阀来控制流量送往 T-202 塔进行分离。

T-202 塔为一乙胺塔,目的是分离出粗胺中的一乙胺。粗胺在塔釜经蒸汽加热后,塔顶的馏出液采至一乙胺分料罐,釜液送往后续塔进行分离。

T-203 塔为二乙胺塔,目的是从 T-202 塔釜送来的物料中分离出二乙胺。物料在塔釜经蒸汽加热后,塔顶的馏出液采至二乙胺分料罐,釜液送往后续塔进行分离。

T-301 塔为醇塔,主要是将部分的乙醇和大部分的三乙胺与水进行分离。T-203 塔釜送来的物料用低压蒸汽加热后,塔顶馏出液送到 T-302 塔,釜液送到 T-303 塔。

T-302 塔为三乙胺塔,主要是将从 T-301 塔顶送来的物料进行分离。T-301 塔送来的物料经蒸气加热后,轻组分蒸到塔顶,经塔顶冷凝器冷凝后,塔顶采出轻组分,塔底采出三乙胺成品。

T-303 塔为脱水塔,主要是将 T-301 塔釜送来的物料进行脱水,回收乙醇及三乙胺。T-301 塔底送来的物料经蒸汽加热后,塔顶采出乙醇到循环罐,塔底废水排去污水池进行集中处理。

## 2 原料组成和设计要求

进入 T-201 塔的物质为合成的粗产品,年产 30000 t 乙基胺系统的粗产品进料组成和流量见表 1。为了提高分离精度,将粗产品中的氨充分分离出来和尽可能充分回收产品,在塔顶通入液氨作为回流液,其流量见表 1。分离系统中各塔分离要求见表 2。

表 1 T-201 塔进料物流数据  
Table 1 Feed data for tower T-201

| 组分  | $F / \text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$ |        |
|-----|-------------------------------------|--------|
|     | 合成粗产品物流                             | 原料液氨物流 |
| 氢气  | 0.697                               |        |
| 甲烷  | 10.224                              |        |
| 氨   | 1701.262                            | 930    |
| 乙醇  | 2181.693                            |        |
| 水   | 2785.073                            |        |
| 一乙胺 | 949.905                             |        |
| 二乙胺 | 3674.591                            |        |
| 三乙胺 | 2933.185                            |        |
| 合计  | 14236.63                            | 930    |

合成粗产品物流的温度 70℃,压力  $21 \times 10^5$  Pa(绝压);原料液氨物流的温度 20℃,压力  $21 \times 10^5$  Pa(绝压)

表 2 乙基胺生产装置分离系统各塔分离要求

Table 2 Separation requirements for each tower in the ethylamine separation system

| 设备名称  | 操作压力/<br>MPa | 分离要求*            |                   |
|-------|--------------|------------------|-------------------|
|       |              | 塔顶               | 塔底                |
| T-201 | 19.5         | 氨 $\geq 0.99$    | 氨 $\leq 0.00001$  |
| T-202 | 4.2          | 一乙胺 $\geq 0.995$ | 一乙胺 $\leq 0.0001$ |
| T-203 | 0.06         | 二乙胺 $\geq 0.995$ | 二乙胺 $\leq 0.05$   |
| T-301 | 0.06         | 三乙胺 $\geq 0.8$   | 三乙胺 $\leq 0.05$   |
| T-302 | 4.2          | 三乙胺 $\leq 0.7$   | 三乙胺 $\geq 0.998$  |
| T-303 | 0.1          | 水 $\leq 0.10$    | 水 $\geq 0.999$    |

\* 分离要求为各组分在物流中所占的质量分数

## 3 分离系统的模拟计算和优化

利用现代先进的计算机模拟软件 Aspen Plus 对乙基胺分离系统进行设计和模拟计算,得到各塔的理论板数、进料位置、馏出量和回流比等参数。

### 3.1 物性方法的选择

流程模拟所用的物性方法和物性数据的选择,直接影响到模拟结果的准确性。由于粗胺中存在醇、水、胺,属于极性非理想物系,使用活度系数模型能很好地模拟极性非理想体系的气-液平衡、气-液-液平衡及液-液平衡。常用的活度系数模型有:Wilson 模型、NRTL 模型、UNIQUAC 模型、UNIFAC 基团模型。NRTL 模型在表示二元和多元体系的气-液平衡与液-液平衡方面是相当好的,且对水溶液体系的描述常优于其他方程<sup>[3]</sup>。笔者根据工厂中已有的 T-202 塔的塔顶塔底的压力和组成数据,分析各模型的温度计算值与实测值的误差(表 3),验证了 NRTL 模型的准确性和优势,故此次模拟选择 NRTL 模型。

表 3 温度实测值与各模型计算值

Table 3 Actual temperatures and the calculated values

| 模型      | 塔顶温度/℃  |     | 塔底温度/℃   |     |
|---------|---------|-----|----------|-----|
|         | 计算值     | 实测值 | 计算值      | 实测值 |
| NRTL    | 66.1349 | 65  | 123.8089 | 123 |
| Wilson  | 66.1352 | 65  | 128.4437 | 123 |
| UNIFAC  | 66.1603 | 65  | 125.8286 | 123 |
| UNIQUAC | 66.1339 | 65  | 113.1063 | 123 |

### 3.2 流程的计算机模拟方法

#### 3.2.1 简捷法估算

为了节省模拟计算的时间,先使用简捷法模型

DSTWU 根据分离要求进行设计参数的估算。

根据进料组成和塔顶塔底的分离要求,根据公式(1)可以得到轻、重关键组分的回收率。

$$\eta = \frac{X_F - X_W}{X_D - X_W} \cdot \frac{X_D}{X_F} \quad (1)$$

式(1)中, $\eta$ 为回收率; $X_F$ 、 $X_D$ 和 $X_W$ 分别为进料中、馏出液中和釜液中某组分的质量分数。

利用 Aspen Plus 软件,通过规定各塔轻重关键组分的回收率,计算后可得到各塔的最小回流比、最小理论板数、回流比对理论塔板数的曲线图,并可以得到规定理论板数所需的回流比和规定回流比所需的理论板数。进料位置、塔顶馏出量及冷凝器再沸器的热负荷等也可以初步得到。

根据计算得到的回流比对理论板数的曲线图,如图 2,选择合适的理论板数和回流比。由图 2 可知,对于一定的分离要求,随着理论板数从最小理论板数的不断增大,所需要的回流比随之减小,最后趋于一定值,即最小回流比。

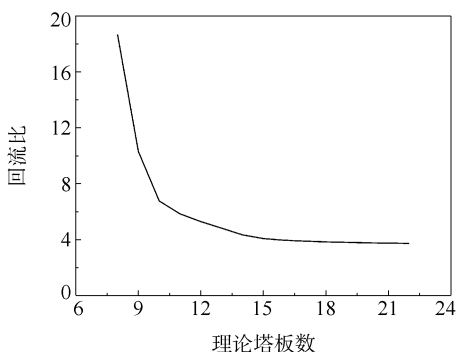


图 2 理论板数与回流比关系图

Fig. 2 The relationship between the theoretical plate number and the reflux ratio

理论板数增加意味着塔的造价升高,且操作时塔压降比较大;回流比增加意味着操作能耗增加。综合考虑塔造价和操作费用等因素,通常选择拐点附近的回流比和理论板数。

### 3.2.2 严格法核算

因简捷法模型的计算结果仅为估算,准确性不高,尤其对于非理想多组分混合物,需要利用严格法模型 RadFrac 对 DSTWU 的结果进行严格的模拟计算。

将简捷法模型计算得到的塔顶馏出量、回流比和理论板数输入到严格法模型中。为了保证生产时有一定的操作裕量,输入的理论板数可比简捷法选取的多 1~2 块。严格法模型和简捷法模型的计算

结果常常出入较大。这时需调整回流比或理论板数,使塔顶塔底组成符合设计要求。

达到设计的分离要求后,再对此结果进行优化计算。通过 Sensitivity 功能,分析回流比与物料组成之间的关系,选择合适的回流比;分析理论板数与物料组成间的关系,选择合适的理论板数;分析进料位置与物料组成之间的关系,选择最佳进料位置。通过多次灵敏度分析优化,确定最终的回流比、理论板数和进料位置。

### 3.3 灵敏度分析和操作参数

T-202 塔为一乙胺塔,是 6 个塔中分离要求最高,分离难度最大的塔。以此塔为例说明进行灵敏度分析和选择操作参数的方法<sup>[4-5]</sup>,如图 3、4 所示。

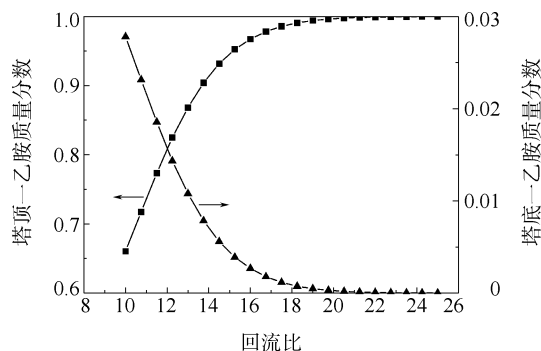


图 3 T-202 塔回流比与塔顶塔底一乙胺质量分数的关系

Fig. 3 The relationship between the mass fraction of triethylamine and the reflux ratio in tower T-202

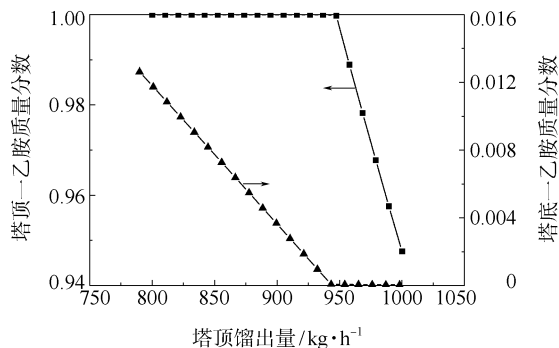


图 4 T-202 塔馏出量与塔顶塔底一乙胺质量分数的关系

Fig. 4 The relationship between the mass fraction of triethylamine and the distillate mass in tower T-202

分析回流比与塔顶塔底组成之间的关系,由图 3 可知,随着回流比增加,塔顶塔底的组成改变幅度由大变小,最后趋于一个定值。合适的回流比应该

选择在拐点右,渐趋于直线时的某一值。当回流比大于 20 时,塔顶一乙胺质量分数达到  $\geq 0.995$  的要求;当回流比大于 21.5 时,塔底一乙胺质量分数达到  $\leq 0.0001$  的要求。为了满足分离要求和生产裕量,此塔的回流比应控制在  $\geq 22$ 。分析塔顶馏出量与塔顶塔底组成之间的关系,由图 4 可知,馏出量过大,则塔顶产品不能满足要求;馏出量过小,则塔底产品不能满足要求。因此,此塔的馏出量应在 936

kg/h ~ 951 kg/h。

### 3.4 流程的计算机模拟结果

通过简捷法估算,严格法核算,灵敏度分析优化后,得到了年产 30000 t 乙基胺的分离系统各塔所需要的理论板数、进料位置、回流比和馏出量等设计参数,计算出精馏后产品的质量纯度满足一乙胺不低于 0.995,二乙胺不低于 0.995,三乙胺不低于 0.998 的要求,结果见表 4。

表 4 分离系统各塔的设计参数和计算结果

Table 4 Design parameters and simulation results for each tower in the separation system

| 设备名称 | 理论板数 | 进料位置 | 回流比 | 馏出量/<br>kg·h <sup>-1</sup> | 取样位置 | 各组分的质量分数              |                       |                       |                        |                        |                        |                        |                        |
|------|------|------|-----|----------------------------|------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
|      |      |      |     |                            |      | 氢气                    | 甲烷                    | 氨                     | 乙醇                     | 水                      | 一乙胺                    | 二乙胺                    | 三乙胺                    |
| 201  | 21   | 10   | 3   | 2644                       | 塔顶   | $2.64 \times 10^{-4}$ | $3.87 \times 10^{-3}$ | $9.95 \times 10^{-1}$ | $3.03 \times 10^{-17}$ | $7.20 \times 10^{-24}$ | $7.25 \times 10^{-4}$  | $3.53 \times 10^{-10}$ | $1.14 \times 10^{-14}$ |
|      |      |      |     |                            | 塔底   | 0                     | 0                     | $8.00 \times 10^{-6}$ | $1.74 \times 10^{-1}$  | $2.22 \times 10^{-1}$  | $7.57 \times 10^{-2}$  | $2.93 \times 10^{-1}$  | $2.34 \times 10^{-1}$  |
| 202  | 49   | 17   | 22  | 948                        | 塔顶   | 0                     | 0                     | 0                     | $7.98 \times 10^{-13}$ | $6.09 \times 10^{-11}$ | $9.99 \times 10^{-1}$  | $8.62 \times 10^{-4}$  | $5.12 \times 10^{-10}$ |
|      |      |      |     |                            | 塔底   | 0                     | 0                     | 0                     | $1.88 \times 10^{-1}$  | $2.41 \times 10^{-1}$  | $7.02 \times 10^{-5}$  | $3.17 \times 10^{-1}$  | $2.53 \times 10^{-1}$  |
| 203  | 40   | 16   | 8   | 3600                       | 塔顶   | 0                     | 0                     | 0                     | $8.26 \times 10^{-4}$  | $4.78 \times 10^{-5}$  | $2.26 \times 10^{-4}$  | $9.98 \times 10^{-1}$  | $5.07 \times 10^{-4}$  |
|      |      |      |     |                            | 塔底   | 0                     | 0                     | 0                     | $2.73 \times 10^{-1}$  | $3.49 \times 10^{-1}$  | $7.95 \times 10^{-11}$ | $9.98 \times 10^{-3}$  | $3.68 \times 10^{-1}$  |
| 301  | 9    | 4    | 8   | 3390                       | 塔顶   | 0                     | 0                     | 0                     | $6.78 \times 10^{-2}$  | $1.19 \times 10^{-1}$  | $1.50 \times 10^{-10}$ | $1.23 \times 10^{-2}$  | $8.01 \times 10^{-1}$  |
|      |      |      |     |                            | 塔底   | 0                     | 0                     | 0                     | $4.25 \times 10^{-1}$  | $5.19 \times 10^{-1}$  | $2.71 \times 10^{-11}$ | $8.29 \times 10^{-3}$  | $4.73 \times 10^{-2}$  |
| 302  | 25   | 10   | 3   | 2254                       | 塔顶   | 0                     | 0                     | 0                     | $1.02 \times 10^{-1}$  | $1.79 \times 10^{-1}$  | 0                      | $1.85 \times 10^{-2}$  | $7.00 \times 10^{-1}$  |
|      |      |      |     |                            | 塔底   | 0                     | 0                     | 0                     | $5.11 \times 10^{-10}$ | $2.18 \times 10^{-30}$ | 0                      | $2.56 \times 10^{-7}$  | 1.00                   |
| 303  | 22   | 10   | 5   | 2400                       | 塔顶   | 0                     | 0                     | 0                     | $8.12 \times 10^{-1}$  | $8.18 \times 10^{-2}$  | $5.18 \times 10^{-11}$ | $1.58 \times 10^{-2}$  | $9.03 \times 10^{-2}$  |
|      |      |      |     |                            | 塔底   | 0                     | 0                     | 0                     | $4.03 \times 10^{-12}$ | 1.00                   | $5.43 \times 10^{-20}$ | $6.09 \times 10^{-15}$ | $4.93 \times 10^{-35}$ |

## 4 热负荷和公用工程消耗

公用工程为此分离系统提供的冷却水均为 32 °C,使用过后的冷却水下水温度为 42 °C。T-201 塔、T-202 塔、T-302 塔、T-303 塔再沸器使用的是 1.8 MPa(表压)的中压饱和蒸汽做为加热介质,T-203、T-301 塔使用 0.6 MPa(表压)的低压饱和蒸汽作为加热介质。

根据计算出的冷凝器和再沸器热负荷(表 5),可以计算出需要提供的冷却水量约为 1669 t/h,需要提供的中压饱和蒸汽约为 25.7 t/h,需要提供的低压饱和蒸汽约为 15.1 t/h。

## 5 结 论

利用模拟软件 Aspen Plus,根据工厂提供的粗产品数据和分离要求,对年产 30000 t 乙基胺的分离系统进行了设计和模拟计算,得到了符合分离要求

表 5 分离系统各塔的温度和热负荷

Table 5 Temperature and thermal load in each tower in the separation system

| 设备名称 | 温度/°C |       | 热负荷/MJ·h <sup>-1</sup> |          |
|------|-------|-------|------------------------|----------|
|      | 冷凝器   | 再沸器   | 冷凝器                    | 再沸器      |
| 201  | 50.3  | 184.1 | -8313.34               | 16954.33 |
| 202  | 65.5  | 128.6 | -11502.87              | 11684.4  |
| 203  | 69.8  | 97.4  | -12421.64              | 12942.48 |
| 301  | 77.6  | 86.5  | -18225.31              | 18228.88 |
| 302  | 114.6 | 156.1 | -6537.32               | 7080.58  |
| 303  | 96.3  | 122.5 | -12662.05              | 13148.26 |

的理论板数、进料位置、回流比和馏出量等设计参数。精馏后产品的质量纯度满足一乙胺不低于 0.995,二乙胺不低于 0.995,三乙胺不低于 0.998 的要求。通过对分离系统中各塔冷凝器和再沸器热负荷的计算,得到了年产 30000 t 乙基胺分离系统所需要提供的冷却水量约为 1669 t/h,需要提供的中压

饱和蒸汽约为 25.7 t/h, 需要提供的低压饱和蒸汽约为 15.1 t/h。

#### 参考文献:

- [1] 冯烈. 乙基胺的生产和应用[J]. 上海化工, 1997, 22(3): 32-34, 41.  
Feng L. Production and application of ethylamine [J]. Shanghai Chemical Industry, 1997, 22(3): 32-34, 41. (in Chinese)
- [2] 齐继成. 我国乙基胺产销概况[J]. 中国制药信息, 1999, 15(10): 32-33.  
Qi J C. Production overview of ethylamine in China [J]. Chinese Pharmaceutical Information, 1999, 15(10): 32-33. (in Chinese)
- [3] 韦隆武, 钱晔. 乙基胺生产分离系统脱轻塔的设计[J]. 杭州化工, 2006, 36(1): 39-44.  
Wei L W, Qian Y. Design of filtering light fraction tower in ethylamine separation system [J]. Hangzhou Chemical Industry, 2006, 36(1): 39-44. (in Chinese)
- [4] 屈一新. 化工过程数值模拟及软件[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.  
Qu Y X. Numerical simulation and software of chemical processes [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006. (in Chinese)
- [5] 李群生, 刘阳. 氯乙烯精馏过程的 ASPEN PLUS 模拟分析[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2009, 36(1): 5-8.  
Li Q S, Liu Y. Application of ASPEN PLUS in vinyl chloride rectification [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science, 2009, 36(1): 5-8. (in Chinese)

## Design and simulation of a separation system for a mixture of ethylamines

LI QunSheng CHEN Wen

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Triethylamine, ethanol and water form a triple azeotropic system whose composition changes according to the pressure because the volatility of each component in the system is not the same. Because of this, a mixture of ethylamines can be separated by distillation. Pure ethylamine, diethylamine and triethylamine were separated using six distillation towers. We designed and simulated the ethylamine separation system using Aspen Plus. The optimal parameters such as theoretical plate number and reflux ratio were obtained. The mass purity of ethylamine, diethylamine and triethylamine were at least 0.995, 0.995 and 0.998 respectively, which meets the commercial requirements. The amounts of steam and cooling water required were estimated by calculation of the thermal load. A separation system with a scale of 30000 t/a ethylamines needs about 1669 t/h of cooling water, 25.7 t/h mid-pressure steam and 15.1 t/h low-pressure steam.

**Key words:** ethylamine; Aspen Plus; simulation; theoretical plate number; reflux ratio