

萃取精馏隔壁塔精制含水乙腈 流程模拟与优化

赵云鹏¹, 张健^{1*}, 白金¹, 封瑞江¹, 王彦娟¹, 邹雄², 董宏光²

(1. 辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 辽宁抚顺 113001;

2. 大连理工大学化工学院, 辽宁大连 116024)

摘要:提出了采用萃取精馏隔壁塔精制含水乙腈的新工艺,并与传统的双塔萃取精馏工艺进行了对比。以乙二醇为萃取剂,采用 Aspen Plus 中的 RadFrac 模型对新工艺进行了严格稳态模拟,并分析了溶剂比、主塔回流比、原料进料位置、分配比和互联位置对乙腈质量分数和全塔热负荷的影响。结果表明,隔壁萃取精馏塔的最佳工艺条件为:溶剂比为 0.9,主塔回流比为 22,原料进料位置为 9~13 块,分配比为 4:1,互联位置为 21 块板。完成相同的分离任务,比传统的双塔萃取精馏工艺节能 62%,同时减少了设备的数目和投资。

关键词:萃取精馏;节能;隔壁塔;Aspen Plus;乙腈;

中图分类号:TQ028.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)12-0186-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.12.045

Separation of acetonitrile from water by extractive distillation dividing wall column: simulation and optimization

ZHAO Yun-peng¹, ZHANG Jian^{1*}, BAI Jin¹, FENG Rui-jiang¹, WANG Yan-juan¹,
ZOU Xiong², DONG Hong-guang²

(1. College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China; 2. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: A new technology for refining water containing acetonitrile by using an extractive distillation dividing wall column is presented and compared with the traditional dual extractive distillation columns process. With ethylene glycol as extraction agent, the rigorous steady-state simulations for the new technology are implemented by means of the RadFrac model in commercial software Aspen Plus. The sensitivity analysis module is used to analyze the effects of solvent ratio, reflux ratio, feed position, vapor split ratio and connect position on the mass fraction of acetonitrile product and the whole columns heat load. The simulation results reveal the best conditions for the extractive distillation dividing wall column as follows: the solvent ratio is 0.9, the reflux ratio is 22, the feed position is at the 12th plate, the vapor split ratio is 4:1 and the connect position is at the 21st plate. Compared with the conventional extractive distillation dual columns technology, the extractive distillation dividing wall column technology saves energy by 62% and reduces numbers of equipment and investment.

Key words: extractive distillation; energy conversation; dividing wall column; Aspen Plus; acetonitrile

乙腈是一种应用相当广泛的有机化工原料,在石油化工中可作为萃取剂从烯烃中提取丁二烯和异戊二烯,还被广泛地用作有机合成、医药、农药、表面活性剂等精细化学品的合成原料。目前乙腈的主要来源依然是丙烯氨氧化生产丙烯腈工艺的副产物,乙腈产量约占丙烯腈产量的 2%~3%^[1]。

乙腈与水可以以任意比例进行互溶,同时乙腈水体系存在共沸点(乙腈质量分数 84%, 101.3 kPa),因此普通精馏不能将水完全脱除。目前工业中能够用于共沸体系分离的精馏方法主要包括变压精馏^[2]、萃取精馏^[3]和盐效精馏^[4]等。

近年来,开发新型精馏塔,高效、合理地使用能量成为研究重点。如多效精馏^[5]、热泵精馏^[6]、热

偶精馏^[7]等,均取得了一定的成果。隔壁塔^[8](DWC)是一种新型节能塔,结构为在普通精馏塔内部设置一块垂直隔板。DWC 在热力学上等同于一个 Petlyuk 塔,在设备投资上比传统两塔精馏节约了 30% 的费用,在节能方面最高可达到 60% 以上。同时 Flores 等^[9]也对隔壁塔进行了热力学分析,阐明了隔壁塔分离效率高的原因。

目前国内外已将隔壁塔与传统特殊精馏进行结合创新,孙兰义等^[10]将一种单塔催化水解乙酸甲酯代替传统反应精馏塔和甲醇塔,经模拟计算可节省再沸器 19.6% 的能耗。目前国内外已有少量将隔壁塔应用于萃取精馏的应用和研究^[11-12]。用萃取精馏隔离塔分离乙腈-水物系还未见报道。

收稿日期:2017-05-09

基金项目:辽宁省自然科学基金项目(2015020590);辽宁省创新创业改革试点专业建设基金项目

作者简介:赵云鹏(1996-),男,本科生;张健(1983-),男,博士,副教授,研究方向为化工过程模拟与优化,通讯联系人,024-56861618,66861495@qq.com。

方静等^[13]使用 Aspen Plus 中的 RadFrac 模块建立隔壁塔四塔模型,对隔壁塔的分配比进行了严格计算和优化,得到了较佳的分配比。四塔模型虽然容易造成收敛缓慢和难收敛的问题,但可以为隔壁塔的各个部分设计提供最多的调节变量。因此本文中同样采用 RadFrac 模块建立萃取精馏隔壁塔三塔模型确定最佳分配比,为萃取精馏隔壁塔分离乙腈-水的工业化提供了理论依据和参考,以推动隔壁塔在萃取工艺中的应用。

1 工艺流程简介

乙腈-水体系的分离可采用常规的萃取精馏,见图 1。传统的萃取精馏包括 2 个塔,分别为萃取精馏塔和溶剂回收塔。现将隔壁塔用于萃取工艺中,可将萃取精馏塔和溶剂回收塔集中在 1 个塔中,见图 2。

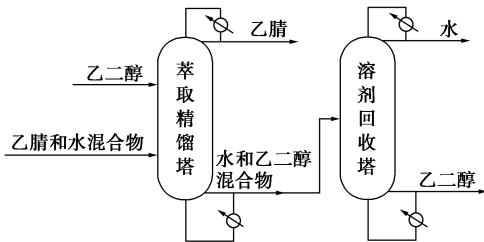


图 1 二塔常规萃取精馏示意图

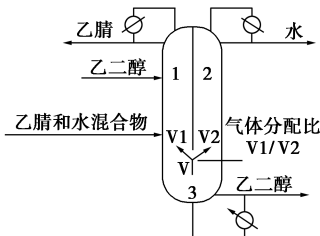


图 2 萃取精馏隔壁塔分离乙腈-水流程示意图

萃取精馏隔壁塔与传统双塔萃取相比,结构紧凑,减少了 1 个精馏塔及其配套设施,大大减少了占地面积,缩短管线。该萃取精馏隔壁塔在普通精馏塔中部设置 1 延伸至塔顶的垂直隔板,将精馏塔分为 3 个区域——区域 1、区域 2 和区域 3。萃取剂和物料均从区域 1 进入,并在区域 1 进行萃取精馏;区域 2 进行溶剂回收。通常将区域 1 和区域 3 称为主塔,区域 2 称为副塔。

2 萃取剂的选择

余美琼等^[14]研究了乙腈和水 4 种常见萃取剂中的相对挥发度,结果发现乙二醇、二甲基亚砜、

N,N-二甲基甲酰胺、*N*-甲基吡咯烷酮均可以消除体系共沸(均大于 1),且乙二醇体系中共沸物的相对挥发度最大。周金波^[15]采用乙二醇为萃取剂对乙腈-水体系进行了萃取分离,同时测得乙腈-乙二醇体系的气液平衡数据,拟合出活度系数方程参数,实验结果表明,采用乙二醇作为萃取剂可以有效地分离乙腈-水共沸物。

同时剩余曲线图可以判断萃取分离是否可行。图 3 给出了乙腈-水-乙二醇体系在操作压力为 101.3 kPa 下的剩余曲线图(RCM 图)。该 RCM 图中没有精馏边界线,说明在萃取剂乙二醇的存在下,可以完全分离乙腈-水混合物。

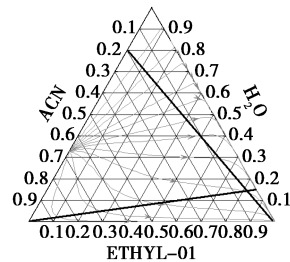


图 3 乙腈-水-乙二醇体系在 101.3 kPa 下的剩余曲线图

3 建立隔壁塔模型及优化参数

NRTL 方程式是以威尔逊的局部组成概念为基础做出的活度系数方程,可以准确模拟非理想物系性质,由于本体系中含有较多水分,因此选择 NRTL 物性进行模拟计算。使用乙二醇为萃取剂,待分离的进料流量为 1 300 kmol/h,其中乙腈和水的摩尔分数分别为 0.80 和 0.20。规定产品乙腈的质量分数为 0.998。

为使灵敏度分析结果更加准确,本文中使用了 3 个 RadFrac 模型分别代替单塔模型中的区域 1、区域 2 和区域 3,连接流程如图 4 所示。新的 3 塔等效模型数据与单塔模型数据相似,利用灵敏度分析模块

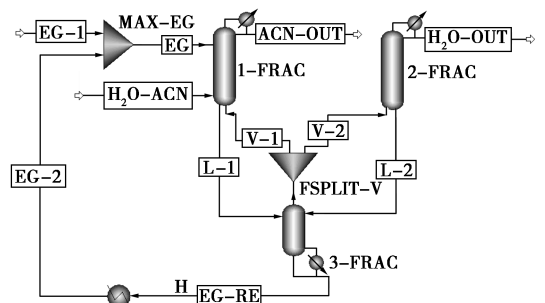
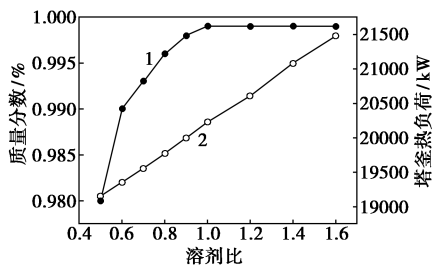


图 4 3 塔等效模型流程

分析溶剂比、主塔回流比、原料进料位置、分配比和互联位置等条件对精馏效果的影响。主塔理论板数为 26 块,副塔理论板数为 5 块。

3.1 溶剂比的影响

萃取精馏中的溶剂浓度会影响萃取效果,在主塔回流比为 22,原料进料位置为 12 块,分配比为 4:1,互联位置为 21 快板时,通过改溶剂的进料量,考察溶剂比对乙腈产品质量分数和全塔热负荷的影响,结果见图 5。



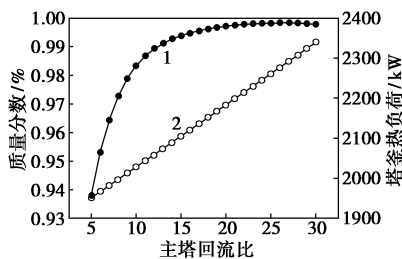
1—乙腈质量分数;2—塔釜热负荷

图 5 溶剂比对乙腈质量分数和热负荷的影响

从图 5 中可以看出,溶剂比的增加使乙腈质量分数呈现先增加后平稳的趋势。溶剂比为 0.5~0.9 时,加大溶剂比,乙腈质量分数明显增加,这是因为塔板上的溶剂质量分数增加将导致萃取效果增强。当溶剂比为 0.9 时,即可得到质量分数 99.8% 的乙腈产品。当溶剂比继续增加时,由于塔板上的溶剂质量分数达到恒定大小,其增加效果变得相当缓慢。同时高溶剂比意味着更多的投资费用和能耗费用。因此合适的溶剂比为 0.9 左右。

3.2 主塔回流比的影响

对于萃取精馏隔离塔,模拟计算中主塔的回流比为可调整参数。在溶剂比为 0.9,原料进料位置为 12 块,分配比为 4:1,互联位置为 21 块板时,考察回流比对乙腈产品质量分数和全塔热负荷的影响,结果见图 6。



1—乙腈质量分数;2—塔釜热负荷

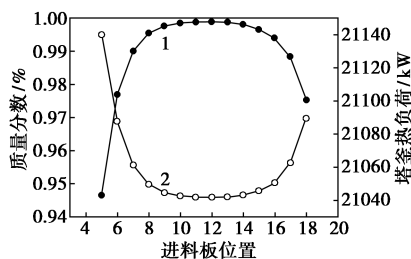
图 6 回流比对乙腈质量分数和热负荷的影响

从图 6 中可以看出,当主塔回流比增加时,全塔热负荷呈不断增加趋势,乙腈产品质量分数呈现出

先增加然后略有下降的趋势。在回流比为 22 时可得到质量分数为 99.8% 的乙腈产品,当回流比达到 23 时,乙腈质量分数开始下降。回流比增大,导致塔顶轻组分含量先升高,原理同普通精馏一样。但当回流比继续增大时,萃取剂的质量分数将变小,导致萃取的效果下降。因此在萃取精馏隔离塔内,需要控制回流比使其处于一固定的质量分数。因此最优的回流比应在 22 左右。

3.3 原料进料位置的影响

原料的进料位置变动会影响乙腈和水在乙二醇中的溶解度和全塔热负荷,在溶剂比为 0.9,主塔回流比为 22,分配比为 4:1,互联位置为 21 块板时,考察原料进料位置对乙腈产品质量分数和全塔热负荷的影响,结果见图 7。



1—乙腈质量分数;2—塔釜热负荷

图 7 原料进料位置对乙腈质量分数和热负荷的影响

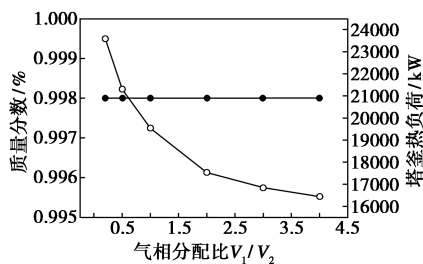
从图 7 中可以看出,原料进料板与萃取剂进料相差越远,气液传质效果越好。在第 9 块到 13 块板间进料时,产品质量分数基本保持不变。但进料位置过于靠下,质量分数反而降低,同时全塔热负荷也增加。因此根据模拟结果得出,进料的最佳位置为 9~13 块塔板,最终得到的乙腈产品质量分数均在 99.8% 以上,同时全塔热负荷也最低。

3.4 分配比(主塔/副塔)的影响

对于萃取精馏隔离塔而言,互联物有 2 股,计算时最少确定其中 1 股,即主塔的公共提馏段顶端进入副塔的气体流率。全塔的上升蒸气仅由 1 个再沸器提供,故需要考虑上升蒸气的分配。在溶剂比为 0.9,主塔回流比为 22,原料进料位置为 12 块,互联位置为 21 块板时,考察分配比对乙腈产品质量分数和全塔热负荷的影响,结果如图 8。

从图 8 中可以看出,分配比对乙腈产品的质量分数几乎没有影响,但对热负荷有较大的影响。同时为避免隔离壁左侧或右侧干塔,分配比不能低于 1:4,不能高于 4:1,以保证隔离壁两侧的气液平衡。当分配比为 4:1 时,全塔热负荷最低,因此选择分配

比为4:1。

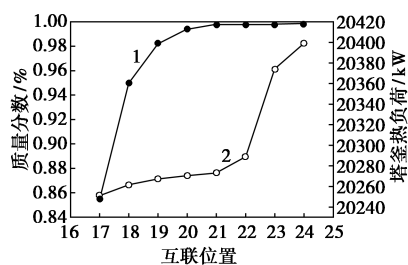


1—乙腈质量分数;2—塔釜热负荷

图8 分配比对乙腈质量分数和热负荷的影响

3.5 互联物流位置的影响

在溶剂比为0.9,主塔回流比为22,原料进料位置为12块,分配比为4:1时,考察互联物流位置对乙腈产品质量分数和全塔热负荷的影响,结果如图9。



1—乙腈质量分数;2—塔釜热负荷

图9 互联位置对乙腈质量分数和热负荷的影响

从图9中可以看出,随互联位置的不断下移,乙腈产品质量分数逐渐提高,同时塔釜热负荷也不断上升。当互联位置于21块板后,乙腈质量分数达到99.8%,随互联位置继续下移,乙腈产品的质量分数基本保持不变,并且始终维持在较高水平。但热负荷上升趋势增大,因此最佳的互联位置为21块板。

4 优化方案下的模拟计算结果

在分离任务相同的情况下,对乙腈的传统萃取精馏和隔壁萃取精馏进行了模拟计算,要求产品质量分数为99.8%。模拟结果见表1。

表1 传统萃取精馏和隔壁萃取精馏模拟结果

项目	萃取精馏隔壁塔		传统萃取精馏	
	主塔	副塔	主塔	副塔
理论板数/块	26	5	28	10
回流比	22		20	2
溶剂比	0.9		1.2	
热负荷/MW	20		5	47

模拟计算结果表明,在分离乙腈-水体系中,萃取精馏隔壁塔的节能优势十分明显。与传统双塔萃

取精馏工艺相比节省了1个塔及其配套设施,同时在萃取精馏隔壁塔中,乙二醇和水只经过1次加热,避免了常规萃取流程中的冷却再加热过程,故能耗降低,相比之下萃取精馏隔壁塔节能62%。

5 结论

(1)采用Aspen Plus软件模拟了萃取精馏隔壁塔精制含水乙腈,在主塔理论板数为26,副塔理论板数为5时,生产质量分数为99.8%的乙腈产品最佳工艺参数为:原料进料位置为9~13块,主塔回流比为22,溶剂比为0.9,分配比为4:1,互联位置为第21块板。

(2)完成同样的分离任务,萃取精馏隔壁塔避免了传统萃取中萃取剂的冷却再加热过程,比传统的双塔萃取精馏工艺节能62%,同时能够节省设备投资,具有广阔的工业化前景。

参考文献

- [1] 卢英俊,孙小方,潘海天.乙腈生产及其精制工艺研究进展[J].科技通报,2014,(3):12-18.
- [2] 黄前程,朱志亮.均匀设计法优化乙腈水共沸精馏工艺[J].化学工程,2015,43(10):26-29.
- [3] 董营,肖颖,黄耀东,等.萃取精馏分离碳酸二甲酯-乙醇二元共沸物[J].化工进展,2013,32(4):750-756.
- [4] 胡雨奇,方静,李春利.盐析萃取结合隔壁塔分离多元醇-水混合体系[J].化学工程,2015,43(4):21-25.
- [5] 曹军,高贵勇,王孝民.环己酮装置环己烷多效精馏工艺开发[J].化学工程,2013,41(10):75-78.
- [6] 唐超,胡存,陈亚中,等.热泵精馏应用于异丁烷精馏过程的节能改造[J].化工进展,2015,34(2):581-585.
- [7] 李春利,陈媛,张林,等.内部热耦合精馏塔的操作性能与模拟[J].化工进展,2015,34(11):3879-3885.
- [8] 孙兰义,李军,李青松.隔壁塔技术进展[J].现代化工,2008,28(9):38-41.
- [9] Flores O A, Cardenas J C, Hernandez S, et al. Thermodynamic analysis of thermally coupled distillation sequences [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003, 42(23): 5940-5945.
- [10] 孙兰义,杨德连,李军,等.用隔壁式反应精馏塔技术水解乙酸甲酯的模拟研究[J].现代化工,2008,28(S1):78-81.
- [11] Cristofor Bravo-Bravo, Juan Gabriel Segovia-Herna'ndez, Claudia Gutierrez-Antonio, et al. Extractive dividing wall column: Design and optimization [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(8): 3672-3688.
- [12] Yadollah Tavan, Shahrokh Shahhosseini, Seyyed Hossein Hosseini. Design and simulation of ethane recovery process in an extractive dividing wall column [J]. Journal of Cleaner Production, 2014, 72(6): 222-229.
- [13] 方静,祁建超,李春利,等.隔壁塔四塔模型的设计计算[J].石油化工,2014,43(5):530-535.
- [14] 余美琼,杨金杯,郑志功.变压精馏和萃取精馏分离乙腈和水工艺模拟及优化[J].中南大学学报:自然科学版,2014,45(9):2966-2971.
- [15] 周金波.共沸混合物的间歇萃取精馏分离研究[D].天津:天津大学,2005. ■