

分壁式萃取精馏分离环己烷-环己烯的模拟与优化

唐建可*, 翟丽军

(太原工业学院化学与化工系, 山西 太原 030008)

摘要:使用 Aspen Plus 化工流程模拟软件, 以二甲基亚砜为萃取剂, 研究了分壁式萃取精馏过程和双塔萃取精馏过程对环己烷-环己烯混合物的分离。结果表明, 2 种方法均可实现二者的有效分离, 其中分壁式萃取精馏过程得到的环己烷和环己烯质量分数分别为 99.53% 和 99.25%。与双塔萃取精馏过程相比, 分壁式萃取精馏过程再沸器热负荷降低 3.92%, 冷凝器热负荷降低 15.26%, 可以有效节能。

关键词:环己烷; 环己烯; Aspen Plus; 分壁式萃取精馏

中图分类号: TQ028.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)05-0215-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.05.049

Simulation and optimization of separating cyclohexane and cyclohexene by dividing wall extractive distillation column

TANG Jian-ke*, ZHAI Li-jun

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China)

Abstract: With dimethyl sulfoxide as extractant, Aspen Plus chemical process simulation software is used to simulate the separation of the cyclohexane/cyclohexene mixture by extractive distillation in a dividing wall column (E-DWC) and in a conventional double-column, respectively. The results show that the mixture can be separated effectively by both processes. The mass fractions of cyclohexane and cyclohexene obtained by E-DWC are 99.53% and 99.25%, respectively. Compared with extractive distillation in traditional double-column, the heat loads of reboiler and condenser by E-DWC are reduced by 3.92% and 15.26%, respectively. Energy saving is realized effectively through E-DWC.

Key words: cyclohexane; cyclohexene; Aspen Plus; extractive distillation in dividing wall column

环己烯是重要的有机合成原料, 在合成环己酮、赖氨酸、橡胶助剂中有广泛的应用, 也可以用作高辛烷值汽油稳定剂和石油萃取剂^[1-2]。工业合成环己烯主要使用环己醇和浓硫酸脱水制备, 近年来研究者们提出了一种新的方法制备环己烯——通过苯的选择性加氢转化生成^[3]。但使用该方法生产环己烯的过程中伴有大量的副产物环己烷, 要得到高纯度的环己烯, 需将环己烷分离出来。常压下, 环己烷和环己烯的沸点分别为 80.7、83.0℃, 沸点相近, 使用常规的精馏方法难以得到高纯度的环己烯, 需采用特殊的精馏方法如共沸精馏、变压精馏和萃取精馏等。萃取精馏是指向精馏塔内连续加入高沸点的溶剂, 改变待分离组分间的相对挥发度, 使普通精馏方法难以分离的混合物料得以分离的一种特殊精馏方法, 可用于共沸物或沸点相近物系的分离^[4-7]。

基于萃取精馏过程, 使用分壁式萃取精馏塔

(E-DWC) 分离环己烷和环己烯, 并使用化工模拟流程软件 Aspen Plus 对该分离工艺进行模拟和优化。分壁式萃取精馏塔是将传统双塔萃取精馏过程中的萃取精馏塔和溶剂回收塔集中在同一塔内, 是一种新型的热耦合精馏塔, 由于节省了一个塔的使用可大大减少设备投资^[8-11]。DMSO 是萃取精馏过程中广泛使用的非质子极性萃取剂^[12-15], 本文中以 DMSO 为萃取剂, 模拟分壁式萃取精馏过程分离环己烷和环己烯, 并对影响二者纯度的参数进行优化, 为使用分壁式萃取精馏塔分离二者提供参数依据。

1 E-DWC 等效流程

在常用的化工模拟流程软件中没有可直接使用的分壁式精馏塔模块, 需建立热力学等效流程。通过在分壁式萃取精馏塔塔内放置一块垂直隔板(隔板右侧顶部封闭), 将精馏塔分为 5 个区域, 分别是

隔板左侧由塔顶到隔板底部的萃取剂吸收段、萃取精馏段和萃取提馏段以及隔板右侧的侧线精馏段和隔板底端到塔釜的公共提馏段。使用 Aspen Plus 化工流程模拟软件中 RadFrac 严格计算模型建立的 E-DWC 热力学等效流程如图 1 所示,其中分壁式精馏塔中萃取剂吸收段、萃取精馏段、萃取提馏段及公共提馏段等效为图中主塔 B1,隔板右侧侧线精馏段等效为图中副塔 B2。萃取剂 DMSO 从 B1 近塔顶进料,环己烯-环己烷混合物从 B1 近中部进料,B1 塔顶得到高纯度环己烷产品,萃取剂经提馏段提馏后,从 B1 塔釜出料,可供循环使用。B1 塔侧线采出部分气相物料进入副塔 B2 精馏,B2 塔顶得到高纯度环己烯。

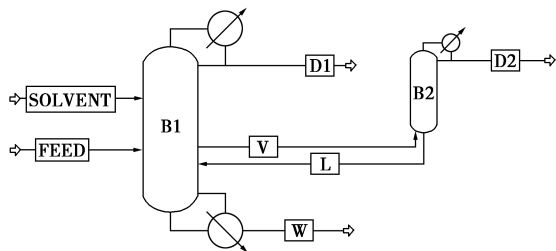


图 1 分壁式萃取精馏塔热力学等效流程

2 分壁式萃取精馏模拟与优化

采用 NRTL 模型进行精馏过程的模拟,使用软件自带的组分间二元交互作用参数进行模型计算。其中环己烯-DMSO 的二元交互作用参数系统未提供,由 UNIFAC 热力学模型进行估算,如表 1 所示。

表 1 二元交互作用参数

组分 i	环己烷	环己烷	环己烯
组分 j	环己烯	二甲基亚砷	二甲基亚砷
A_{ij}	0.00	-2.88	0.00
A_{ji}	0.00	-1.05	0.00
B_{ij}	-222.01	1366.29	763.56
B_{ji}	279.77	1483.96	440.05
C_{ij}	0.30	0.20	0.30

初始模拟条件:原料混合物进料流量 3 000 kg/h,其中环己烷质量分数 50%,进料温度为 20℃,主塔 B1 塔顶采出量 1 500 kg/h,副塔 B2 塔顶采出量 1 500 kg/h,萃取剂质量分数按 100% 计算,常压操作。其余精馏塔参数见表 2。基于上述基本参数,利用灵敏度分析工具,研究混合物进料位置、萃取剂进料位置、溶剂比和质量回流比等条件对分离效果

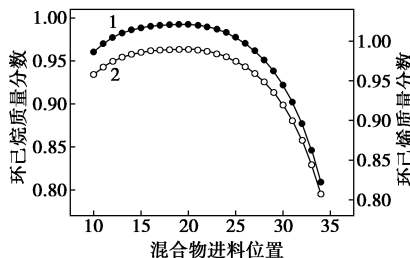
的影响,在保证环己烷和环己烯产品的质量分数均在 99.0% 以上的前提下获得最优参数组合。

表 2 E-DWC 初始参数

设计参数	值
主塔	
塔板数/块	40
萃取剂进料位置/块	4
原料进料位置/块	18
萃取剂用量/(kg·h ⁻¹)	10500
回流比	0.5
隔板底端位置/块	35
副塔	
塔板数/块	8
回流比	0.8

2.1 混合物进料位置

使用灵敏度分析工具研究混合物进料位置对 B1 塔顶环己烷质量分数及对 B2 塔顶环己烯质量分数的影响,具体结果如图 2 所示。由图 2 可以看出,随着混合物进料位置的下移,环己烷和环己烯的质量分数均是先增大后减小,在第 19 块塔板时二者质量分数达到最大值。当混合物进料位置下移时,萃取精馏段变长,萃取剂和混合物的逆流接触时间长,分离效果较好,但进料位置继续下移到与气相采出位置相近时,部分原料会从隔板下部以气相形式进入副塔,使分离效果变差。将混合物进料位置规定为第 19 块板。



1—环己烷;2—环己烯

图 2 混合物进料位置的影响

2.2 萃取剂进料位置

萃取剂 DMSO 进料位置对产品质量分数的影响见图 3 所示。由图 3 可以看出,随着萃取剂进料位置的下移,环己烷和环己烯的质量分数先增大后减小。当萃取剂进料位置过于靠近塔顶时,上升的蒸气中会夹带较多的萃取剂进入冷凝器,降低环己烷浓度。当萃取剂位置下移到适宜位置时,萃取剂

吸收段变长,有效防止萃取剂跟随环己烷从塔顶采出。并且萃取精馏段长度适宜,萃取剂和混合物充分进行传质,分离效果达到最好。但萃取剂进料位置继续下移时,萃取精馏段距离短,萃取剂与待分离物料接触、传质不够充分,使分离效果变差,故将萃取剂进料位置规定为第4块塔板。

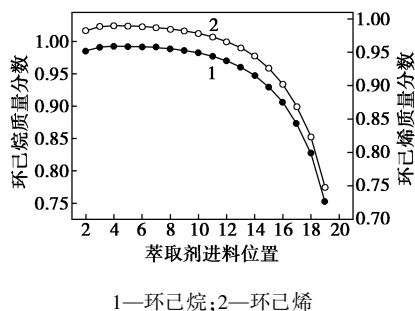


图3 萃取剂进料位置的影响

2.3 溶剂比

萃取剂进料位置为第4块塔板,混合物进料位置为第19块塔板,将萃取剂进料量与混合物进料量的质量比定义为溶剂比,溶剂的多少将直接影响二者相对挥发度改变的大小。溶剂比对环己烷和环己烯质量分数的影响如图4所示。由图4可以看出,随着溶剂比的增大,二者质量分数的变化趋势均为先增大后趋于平稳。由于溶剂比增大到4.5后对产品的质量分数影响较小,且溶剂比增加使塔内持液量增加,主塔塔釜再沸器的热负荷会增大,故将溶剂比规定为4.5。

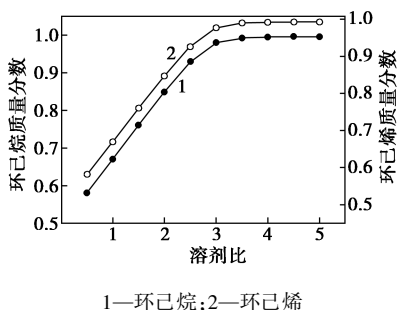


图4 溶剂比的影响

2.4 回流比

研究回流比在0.1~0.9变化时对产品质量分数的影响,结果如图5所示。由图5可以看出,随着回流比的增加,环己烷和环己烯质量分数均呈现出先增大后趋于平稳的趋势。回流比超过0.5后,回流比的增大对产品质量分数的影响较小,但回流比越大,塔内气液负荷增加,塔釜再沸器热负荷增大。故回流比选择0.5。

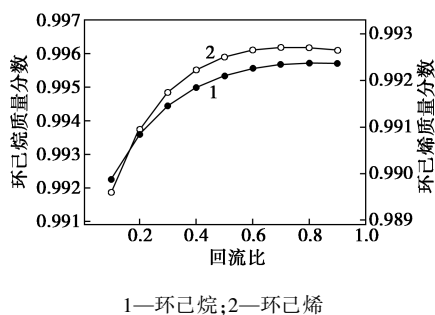


图5 回流比的影响

2.5 分壁式萃取精馏塔优化结果

使用上述同样方法对副塔回流比进行优化,优化结果显示,回流比为0.8时分离效果最佳。在优化后各项参数设置条件下,环己烷和环己烯的质量分数分别为99.53%和99.25%,B1塔釜DMSO质量分数为99.99%,达到分离要求。

3 双塔萃取精馏模拟与优化

为进一步进行对比,使用 Aspen Plus 对传统双塔萃取精馏过程分离环己烷和环己烯进行模拟优化。传统的萃取精馏采用两塔进行混合物分离,分别为萃取精馏塔和溶剂回收塔。如图6所示,萃取剂从萃取精馏塔靠近塔顶位置进料,待分离混合物从中下部位置进料,萃取精馏塔塔顶得到环己烷产品,环己烯和萃取剂从塔釜采出,一并送入溶剂回收塔分离,在溶剂回收塔塔顶得到环己烯产品,塔釜得到萃取剂后送入萃取精馏塔循环使用。与分壁式精馏塔相比,双塔萃取精馏过程要多1个塔和再沸器,无论固定设备投资还是能耗,均有一定的增加,故分壁式萃取精馏过程在分离共沸物和近沸程混合物方面较双塔萃取精馏更具优势。

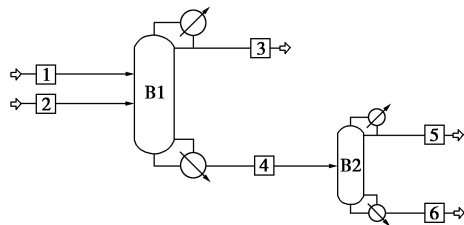


图6 双塔萃取精馏流程图

为了进行对比,双塔萃取精馏中萃取精馏塔初始模拟参数与分壁式精馏塔主塔优化后的各项参数值相同,如表3所示。在上述参数设置下,分离结果未达到要求。以环己烷和环己烯的质量分数为优化目标,使用灵敏度分析工具优化各参数。优化过程与分壁式萃取精馏优化过程相同,不再赘述。优化

后环己烷、环己烯、DMSO 质量分数分别为 99.86%、99.51%、99.95%，满足分离要求。

表 3 双塔萃取精馏过程初始参数

设计参数	值
萃取精馏塔	
塔板数/块	40
萃取剂进料位置/块	4
原料进料位置/块	19
萃取剂用量/(kg·h ⁻¹)	13500
回流比	0.5
溶剂回收塔	
塔板数/块	8
进料位置/块	4
回流比	0.8

4 结果与讨论

为了进行对比,将分壁式萃取精馏和双塔萃取精馏优化后的各项参数列于表 4 中。由表 4 可以看出,分壁式萃取精馏过程在优化后的各项参数下,可得到质量分数为 99.53% 的环己烷和 99.25% 的环己烯,回收得到的萃取剂质量分数为 99.99%,说明分壁式精馏分离环己烷和环己烯在技术上是可行的。分壁式萃取精馏塔 2 个冷凝器热负荷共计 502.77 kW,再沸器热负荷为 1 931.69 kW,双塔萃取精馏 2 个冷凝器热负荷共计 593.28 kW,2 个再沸器热负荷共计 2 010.52 kW,与双塔萃取精馏过程相比,分壁式萃取精馏过程冷凝器热负荷降低 15.26%,再沸器热负荷降低 3.92%。

表 4 2 种流程参数比较

参数	常规双塔萃取精馏		分壁式萃取精馏	
	萃取精馏塔	溶剂回收塔	主塔 T1	副塔 T2
理论板数/块	40	8	40	8
萃取剂进料位置/块	9		4	
待分离组分进料位置/块	27	6	19	8
回流比	0.5	1.4	0.5	0.8
萃取剂进料量/(kg·h ⁻¹)	13500		13500	
隔板位置/块			35	
环己烷质量分数/%	99.86		99.53	
环己烯质量分数/%		99.51		99.25
DMSO 质量分数/%		99.95	99.99	
再沸器热负荷/kW	915.73	1094.79	1931.69	
冷凝器热负荷/kW	222.20	371.08	222.61	280.16

5 结论

以 DMSO 为萃取剂,采用分壁式萃取精馏和双塔连续萃取精馏模拟研究了环己烷和环己烯的分离。优化后的分壁式萃取精馏各项工艺参数为:主塔理论塔板数 40,萃取剂第 4 块塔板进料,混合物第 19 块塔板进料,回流比 0.5,溶剂比 4.5,副塔理论塔板数 8,回流比 0.8。可得到质量分数为 99.53% 的环己烷和 99.25% 的环己烯,回收得到的萃取剂质量分数为 99.99%,说明分壁式精馏分离环己烷和环己烯在技术上可行。与双塔萃取精馏过程相比,理论塔板数相同,但在设备上可以节省 1 个再沸器的投资,同时冷凝器热负荷降低 15.26%,再沸器热负荷降低 3.92%。因此使用分壁式萃取精馏能够实现环己烷和环己烯的有效分离,同时可以降低能耗,减少设备投资,对分离二者具有一定指导意义。

参考文献

- [1] 张敏.磷钨酸催化合成环己烯[J].现代化工,2000,20(4):26-28.
- [2] 杜娟.碘催化环己醇合成环己烯[J].应用化工,2011,40(12):2106-2108.
- [3] 周洋.萃取精馏分离环己烷—环己烯的研究[D].天津:天津大学,2009.
- [4] Luyben W L. Comparison of extractive distillation and pressure-swing distillation for acetone/chloroform separation[J].Computers & Chemical Engineering,2013,50(8):1-7.
- [5] 崔现宝,杨志才,冯天扬.萃取精馏及进展[J].化学工业与工程,2001,18(4):215-220.
- [6] Zhigang L, Chengyue L, Biaohua C. Extractive distillation: A review[J].Separation & Purification Reviews,2003,32(2):121-213.
- [7] 刘建新,肖翔.萃取精馏技术与工业应用进展[J].现代化工,2004,24(6):14-17.
- [8] Dejanović I, Matijašević L, Olujić Ž. Dividing wall column—A breakthrough towards sustainable distilling [J]. Chemical Engineering & Processing Process Intensification, 2010, 49(6): 559-580.
- [9] 汪丹峰.分壁式精馏塔的模拟和实验研究[D].上海:华东理工大学,2011.
- [10] Dejanović I, Matijašević L, Jansen H, et al. Designing a packed dividing wall column for an aromatics processing plant[J].Industrial & Engineering Chemistry Research,2011,50(9):5680-5692.
- [11] 任军利.乙醇脱水分壁式萃取精馏工艺研究[J].现代化工,2014,34(7):145-148.
- [12] 高孜孜,袁慎峰,陈志荣,等.乙酸乙酯-乙腈萃取精馏的模拟优化[J].计算机与应用化学,2015,32(3):281-284.
- [13] 杨玉敏,胡洁,郝丛,等.加盐萃取精馏分离邻二甲苯-间二甲苯的研究[J].现代化工,2016,36(4):173-175.
- [14] 李春风,张雪梅,张志刚,等.间歇萃取精馏分离苯-环己烷[J].化学工业与工程,2005,22(6):422-426.
- [15] 马春蕾,唐建可.萃取精馏分离四氢呋喃-水共沸物的模拟研究[J].现代化工,2016,36(9):182-185. ■