

带有隔板塔的 NFM 萃取精馏工艺 模拟和优化

李春利^{1,2*}, 姜 挺¹, 孙立军¹

(1. 河北工业大学, 天津 300130;

2. 化工节能过程集成与资源利用国家地方联合工程实验室, 天津 300130)

摘要:运用 Aspen Plus 模拟软件, 采用 UNIFAC-Dortmund 集团贡献模型估算了 UNIQUAC 方程中的二元交互作用参数, 建立了 NFM 萃取精馏分离芳烃的过程模拟。模拟结果表明, 该模型可以很好地反映装置的实际操作状况。分别考察了溶剂比、溶剂进料温度、溶剂进料位置、回流比等操作参数对萃取精馏塔的分离效果和能耗的影响, 以及在保证侧采甲苯纯度的情况下进料位置、侧采位置、气相分配比、液相分配比对隔板塔的能耗影响, 获得了 NFM 芳烃精制新流程中萃取精馏塔和隔板塔的较优操作参数。

关键词:萃取精馏; 隔板塔; 芳烃精制新流程; 模拟优化; 二元交互作用参数; NFM

中图分类号: TQ028.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)07-0219-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.07.050

Simulation and optimization of NFM extractive distillation process accompanying a dividing wall column

LI Chun-li^{1,2*}, JIANG Ting¹, SUN Li-jun¹

(1. Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China; 2. National-Local Joint Engineering Laboratory for Energy Conservation of Chemical Process Integration and Resources Utilization, Tianjin 300130, China)

Abstract: Aspen Plus software and UNIFAC-Dortmund group contribution model are used to estimate the binary interaction parameters in UNIQUAC equation. The process simulation for separation of aromatics by *N*-formylmorpholine (NFM) extractive distillation is established. The simulation results show that this model can reflect well the actual operation situation of the unit. The effects of solvent ratio, inlet temperature of solvent, feed stage for solvent, reflux ratio and other operating parameters on the separation efficiency and energy consumption of the extractive distillation column are investigated respectively. The influences of feed stage, side stream stage, gas split ratio and liquid split ratio on the energy consumption of the dividing wall column are studied in the premise of ensuring the purity of toluene from stream. The optimal operating parameters for both the extractive distillation tower and the dividing wall column in the novel NFM aromatic refining process are obtained.

Key words: extractive distillation; dividing wall column; novel aromatics refining process; simulation and optimization; binary interaction parameters; NFM

焦化粗苯的加工技术主要有酸洗法和加氢法 2 大类^[1-3], 近年来粗苯加氢精制已经成为焦化粗苯加工的主要方式。受限于工艺流程, 酸洗法无论是在收率、产品质量还是日益关注的环境保护等方面都有其缺陷。粗苯加氢得到的加氢油中含有芳烃组分(苯、甲苯、二甲苯)和一些与苯沸点相近并且容易与苯形成共沸体系的环己烷、甲基环己烷、二甲苯戊烷等非芳烃^[4]。对于焦炉粗苯这样的芳烃含量比较高的原料, 萃取精馏法是一种比较常用的手段, 该方法以德国 Krupp Kopper 公司的 Morphylane 工艺为代表^[5]。

隔板精馏塔内部设置了一块竖直隔板, 将精馏塔分成了预分馏段和主塔段 2 部分, 这种结构对于分离三组分, 尤其是中间组分占大部分的物系来说不仅能够起到节能也能起到节省投资经费的效果, 对于中间组分的产品纯度也有很大提升。本文中对国内某厂年处理量 10 万 t 的带有隔板塔的粗苯精制工艺新流程进行模拟优化, 并采用 UNIFAC-Dortmund 集团贡献模型估算了 UNIQUAC 方程中的二元交互作用参数, 应用 Aspen Plus 软件对新工艺进行模拟计算, 得到优化后的操作参数, 并为工业设计提供基础数据。

收稿日期: 2017-12-20; 修回日期: 2018-05-14

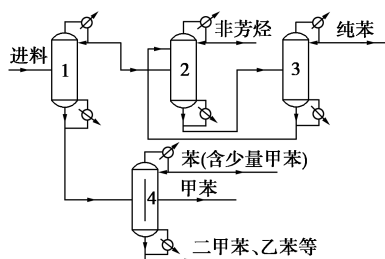
基金项目: 河北省应用基础研究计划重点基础研究项目(16964502D)

作者简介: 李春利(1963-), 男, 博士, 教授, 研究方向为化工过程节能与集成, 通讯联系人, 022-60202246, ctstlcl@163.com。

1 流程工艺介绍及其模拟

1.1 带有隔板塔的萃取精馏工艺流程

引入隔板塔的工艺如图 1 所示,与原有工艺不同的是,在初馏塔中,甲苯不再随着苯一起从初馏塔塔顶馏出,而是从塔底采出。为了保证最后苯产品的纯度,会有少量的苯(约占苯总量的 1%)和甲苯一起从初馏塔塔底采出,这样做是为了保证初馏塔塔顶的馏分没有甲苯,进而使苯产品达标。从初馏塔塔底采出的部分作为原料进入隔板塔中,隔板塔塔顶采出苯,也会有少量的甲苯;侧采为质量分数达到 99.9%的甲苯;塔底则主要是二甲苯。初馏塔塔顶馏分进入萃取精馏塔中,在此苯与非芳烃分离,在溶剂回收塔中苯与溶剂分离进而在塔顶得到质量分数为 99.99%的纯苯。



1—初馏塔(T0102);2—萃取精馏塔(T2000);
3—溶剂回收塔(TA2200);4—甲苯精馏塔(T1400)

图 1 带有隔板塔的工艺过程

1.2 模型参数的建立

萃取精馏模拟的关键是适宜的热力学模型的选择,对于 NFM-芳烃-非芳烃这种具有强极性且高度非理想的体系,可用活度系数模型估算液相物性参数及气液相平衡数据^[6-7]。Aspen Plus 中的活度系

表 1 估算的 UNIQUAC 方程二元交互作用参数

组分 <i>i</i>	组分 <i>j</i>	a_{ij}	a_{ji}	b_{ij}	b_{ji}
BEN	NFM	0.0732354	0.0977828	-297.124	112.055
TOL	NFM	-0.908973	0.450024	-10.3443	-54.8064
N-PENTANE	NFM	1.02613	0.122712	-694.319	-116.533
CHA	NFM	-0.468	-2.064	-400.6848350	-9.928814210
NHA	NFM	0.612575	0.128464	-516.069	-118.456
MCH	NFM	0.169541	-0.258009	-275.868	-70.6203
MCP	NFM	0.204239	-0.426214	-329.934	-0.000554443
O-XY	NFM	3.15743	-0.229214	-1630.35	237.572
M-XY	NFM	0.960412	-0.60377	-469.405	200.172
P-XY	NFM	1.01947	-1.1014	-373.142	274.618
ETHYLBENZENE	NFM	-0.32483	1.023	182.215	-632.631

数模型有 UNIQUAC、NRTL、WILSON,但 WILSON 不能处理两液相,而 NRTL、UNIQUAC 能比较好地描述强非理想溶液的 LLE 和 VLE。本文中选用 UNIQUAC 方程,并采用 UNIFAC—Dortmund 模型对 UNIQUAC 方程加以修正。表 1 列出了估算的 UNIQUAC 方程二元交互作用参数。

1.3 模拟结果与标定结果对比

粗苯加氢液进料量为 13 000 kg/h,进料温度为 45℃,压力位 200 kPa,溶剂用量为 57 860 kg/h。

表 2 为 NFM 萃取精馏塔的主要操作参数,模拟结果与现场实测值的比较见表 3。

表 2 萃取精馏塔主要操作参数

塔板数	进料板	溶剂进 料位置	温度/℃		压力/kPa		回流比	溶剂比
			塔顶	塔底	塔顶	塔底		
87	54	12	84.9	169.5	155	235	1.0225	5.7

表 3 萃取精馏塔计算值与实测值的比较

位置	NFM 质量分数		苯质量分数	
	计算	测量	计算	测量
塔顶	5×10^{-5}	0	0.0049	0.005
塔底	0.847	0.847	0.152	0.152
位置	非芳烃质量分数		流量/(kg·h ⁻¹)	
	计算	测量	计算	测量
塔顶	0.995	0.995	279.54	281
塔底	<0.0001	<0.0001	63734.2	63734.2
位置	温度/℃		压力/kPa	
	计算	测量	计算	测量
塔顶	86.1	84.9	155	155
塔底	170.6	169.5	233	235

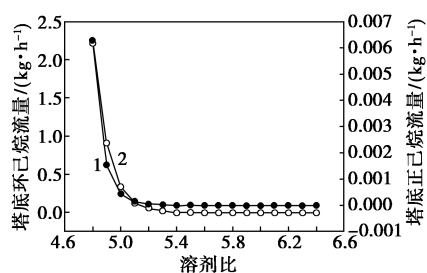
由表 3 可见,萃取精馏塔的模拟值与实测值匹配度较高。塔底压力有出入是因为塔顶的压力可人为设定,而塔底的压力是由通过估算每块理论板的压降最后计算而来,有出入是正常的。塔顶温度、流量等模拟值与实测值偏差在 5% 以内,表明选用的物性计算方法和用 Dortmund 修正的 UNIFAC 模型估算 NFM-芳烃-环烷烃的二元交互作用参数准确性较好,后续可用于分离及用能优化的基础数据。

2 萃取精馏塔参数优化

2.1 溶剂比的影响

图 2 列举了环己烷(CHA)和正己烷(NHA)在

不同溶剂比时在萃取精馏塔塔底的质量流量,可以看出2种物质在溶剂比为4.8~5.3时含量越来越少,但是在5.3之后基本保持平稳不变,且含量几乎接近于0。溶剂量越多越有利于芳烃与非芳烃的分离,可见当溶剂比小于4.8时CHA和NHA的含量在塔底会更多。因此选择最佳溶剂比为5.3。

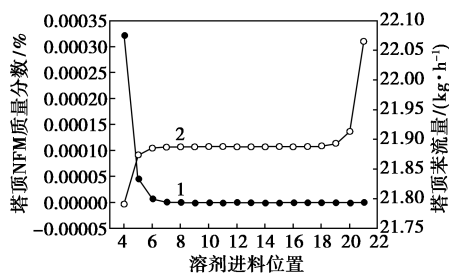


1—环己烷流量;2—正己烷流量

图2 溶剂比对分离效果的影响

2.2 溶剂进料位置的影响

如图3,溶剂进料位置在19块理论板之前,塔顶苯含量维持在一个较小值,在19块理论板之后直线上升。这是由于溶剂进料位置越靠下,导致大量的苯没有进入到萃取剂中,而在溶剂回收段,苯与非芳烃由于共沸的原因无法分开而造成苯的回收率降低,与此同时大量的非芳烃进入塔底而最后导致溶剂回收塔塔顶的苯不纯。而在第6块理论板之前塔顶馏出液中NFM的含量也较高,这是由于溶剂回收段理论级过少导致的,而第6块理论板之后塔顶NFM的质量分数都小于 2×10^{-6} ,符合分离要求。所以最佳进料位置为第7块理论板。



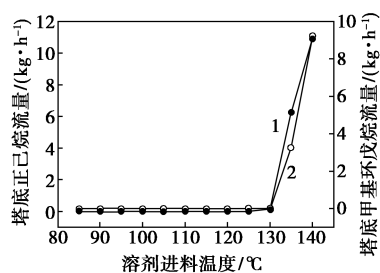
1—塔顶NFM质量分数;2—塔顶苯流量

图3 溶剂进料位置对塔顶NFM和BEN含量的影响

2.3 溶剂进料温度的影响

通过图4可以看出溶剂进料温度在125℃之前,塔底的正己烷(NHA)和甲基环戊烷(MCP)的含量保持在一个很低的数值,模拟计算得到的是质量流量小于 1×10^{-9} kg/h,基本可以忽略不计,而在温度高于125℃时含量则是巨幅上升。这是由于进料

温度越低,相当于溶剂过冷程度越大,可以理解为塔内回流越多,越有利于非芳烃的分离。但是溶剂进料温度越高,塔底再沸器负荷就会越低,溶剂过热度越高所需加热量就会越小,但是过高的进料温度会导致塔底出现非芳烃。因此最佳进料温度选择为125℃。

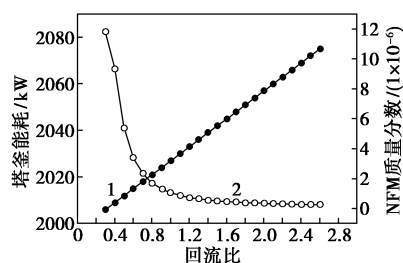


1—正己烷流量;2—甲基环戊烷流量

图4 溶剂进料温度对分离的影响

2.4 回流比的影响

对于萃取精馏塔来说,塔顶的NFM质量分数要控制在 $< 2.0 \times 10^{-6}$,由图5可以看出当回流比高于0.8时NFM的质量分数均能达到分离任务,但是随着回流比增大,再沸器负荷也增高。在达到分离任务的前提下,应尽可能减小回流比,综合考虑,回流比确定为0.8。



1—塔釜能耗;2—塔顶NFM质量分数

图5 回流比对塔顶NFM含量和塔釜热负荷的影响

2.5 结果与讨论

在保证苯产品和甲苯产品的纯度条件下,应尽可能减少萃取精馏塔的操作负荷,将以上方案应用到萃取精馏塔的模拟计算中,最终得到的模拟计算结果见表4。

表4 优化前后操作参数及热负荷对比

	溶剂 溶剂比	溶剂进 料位置	溶剂进 料温度/ °C	再沸器 回流比	再沸器 负荷/ kW	冷凝器 负荷/ kW	总负荷/ kW
优化前	5.7	8	117	1.0225	2550.65	-53.15	2603.80
优化后	5.3	7	125	0.80	2114.74	-47.31	2262.05

由表 4 可见,萃取精馏塔的总负荷明显低于优化前的总负荷,总负荷降低了 13.1%,减少了公用工程用量,提高了经济效益。

3 隔板分离塔参数优化

响应面法^[8-9]是数学和统计学方法相结合的产物,包含一次项、二次项和交互作用项的一种数学模型,在生物、医学、食品等方面有着广泛的应用^[10]。由于隔板塔相比较于传统精馏塔自由度很大,且各个变量之间的关系错综复杂,所以隔板塔的优化设计采用 Design Expert 响应面设计软件中的 Box-Behnken 设计方法对模拟结果进行数据回归。在保证分离任务的前提下(侧线采出的甲苯质量分数大于 99.9%),隔板塔的 4 个输入变量分别是进料位置 NF、侧线采出位置 NS、液相分配比 L、气相分配比 C,响应值即为隔板塔的塔釜再沸器能耗 QR,响应面图如图 6 所示。

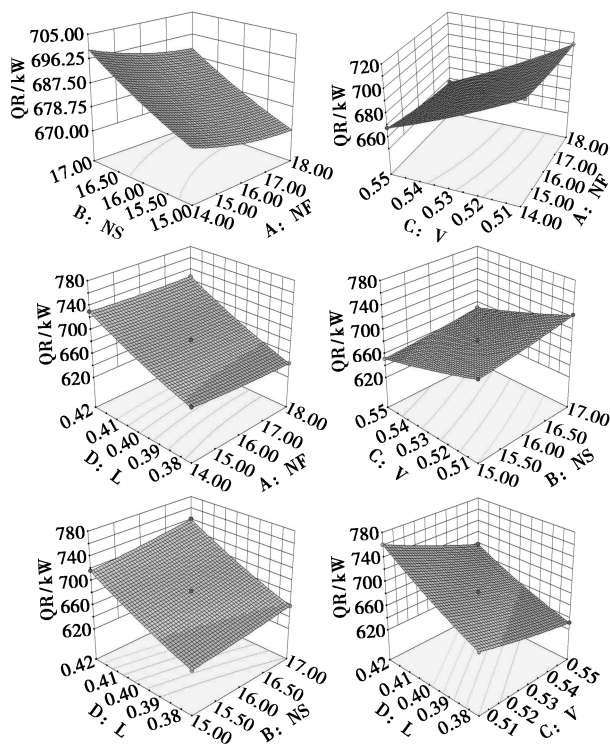


图 6 隔板塔能耗交互作用响应面分析

在模型中,因素 A、B、C 和 B、C、D 的二次项以及 AC、AD 和 CD 的交互项对 y 的影响显著,其他值对响应值影响不够显著。模型的相关系数为 99.97%,校正系数 99.86%,表明模型可用 99.86% 的试验所得结果来解释。变异系数 $CV = 0.080\%$,

说明模型的可靠性可以接受,综合考量说明使用该模型分析隔板塔具有可行性。

4 结论

(1)当前流程的模拟结果与生产结果表明,采用 UNIFAC-Dortmund 集团贡献模型能较准确地估算 UNIQUAC 方程中的二元交互作用参数,在此基础上建立的 NFM 萃取精馏分离芳烃的过程模拟可用于指导实际生产过程的优化及设计。

(2)利用 Aspen Plus 模拟软件,分析了溶剂比、溶剂进料温度、溶剂进料位置、回流比、进料位置对萃取精馏塔的分离和能耗的影响,得到最优操作参数,对工业生产具有指导意义。

(3)利用 Aspen Plus 和 Design Expert,在保证甲苯产品纯度的情况下,分析了进料位置、侧采位置、气相分配比、液相分配比对塔釜能耗的影响,模拟结果说明该模型具有可靠性。

参考文献

- [1] 柯良德尔.粗苯加工新方法[M].张平生,译.北京:冶金工业出版社,1982.
- [2] 江大好,宿亮虎,陆殿乔,等.焦化粗苯的组成及其加氢精制工艺技术的开发[J].现代化工,2009,29(5):72-75.
- [3] 曲义年.焦化粗苯加氢精制工艺评述[J].燃料与化工,1997,28(4):210-214.
- [4] 李春利,宋博,方静,等.焦化粗苯加氢精制萃取精馏工艺的改进与模拟[J].现代化工,2007,27(S1):437-442.
- [5] Jvöllmer Ing Hans. N-Formylmorphline thesuperier solvent for aromatics recovery [C]//Krupp Koppers Gmbh10th Chisa Congress Pragne,1990:26-30.
- [6] Ashland Oil Company. Recovery and purification of benzene; US, 2951886[P].1960-09-06.
- [7] Choi U J, Ki W Cho, Byung W Cho, et al. Optimization of the sulfolane extraction plant based on modeling and simulation[J]. Ind Eng Chem Res, 2002, 41(22):5504-5509.
- [8] Long N V D, Minh L Q, Nhien L C. A novel self-heat recuperative dividing wall column to maximize energy efficiency and columthroughput in retrofitting and debottlenecking of a side stream column[J]. Applied Energy, 2015, 159:28-38.
- [9] Melissa M D, Roach B J, Downs J. Dividing wall column control: Common practices and keyfindings[J]. Chemical Engineering and Processing, 2016, 10(7):106-115.
- [10] 曹梦习,赵培,张辉.响应面法应用于隔壁塔优化的研究[J].现代化工,2016,36(11):197-200. ■