

分离 $C_{13} \sim C_{16}$ 正构烷烃体系的模拟与 试验研究

温国贤¹, 曹晓艳², 顾正桂^{1,2*}

(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:为分离得到高纯度正构烷烃单体,在 6 kPa 条件下设计交叉精馏工艺流程。采用 Aspen Plus 模拟软件对交叉精馏过程初设条件进行模拟,建立实验装置对模拟结果进行验证实验。分别考察交叉精馏过程中塔理论塔板数(N)、原料进料位置(N_f)、侧线出料位置(N_c)、侧线出料量(D_c)、塔顶馏出量(D)及回流比(R)对分离过程的影响,得到最佳操作参数及分离结果。通过实验验证,模拟值与实验值相对误差较小且均在误差允许范围内,说明分离方案可行且模拟结果较为准确,通过后续模拟得到最优操作参数及模拟结果。

关键词:交叉精馏; $C_{13} \sim C_{16}$ 正构烷烃;Aspen Plus 模拟;灵敏度分析

中图分类号:TQ028.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)01-0227-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.01.049

Simulation and experimental study on separation of $C_{13} \sim C_{16}$ normal alkanes

WEN Guo-xian¹, CAO Xiao-yan², GU Zheng-gui^{1,2*}

(1.Extraction Engineering Technological Research Center of Jiangsu Province, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China; 2.Jiangsu Development & Research Institute of Chemical Resources Along Yangtze River, Nanjing 210097, China)

Abstract: In order to obtain the high-purity n -alkane monomer, a cross-distillation process is designed at a condition of 6 kPa. Aspen Plus simulation software is used to simulate the initial conditions of the cross-distillation process, and an experimental device is set up to verify the simulation results. The optimal operating parameters and separation results are obtained through studying the influences of the number of theoretical plates (N), raw material feed position (N_f), side line discharge position (N_c), side line discharge amount (D_c), overhead distillation volume (D) of each column and the reflux ratio (R) on the cross-distillation process. Through experimental verification, the relative error between the simulated value and the experimental value is very small and leaves within the allowable range, indicating that the separation scheme is feasible and the simulation results are accurate.

Key words: cross-distillation; $C_{13} \sim C_{16}$ n -alkane; Aspen Plus simulation; sensitivity analysis

$C_{13} \sim C_{16}$ 正构烷烃单体在化工生产过程中占据着重要的作用,主要用来生产直链烷基苯和氯化石蜡、二元酸等。工业生产中常常以煤油或柴油馏分为原料经分子筛脱蜡或异丙醇-尿素脱蜡 2 种方法生产正构烷烃混合物,又经精馏得到正构烷烃单体^[1-3]。

张宏利^[4]对液蜡精馏的工艺设计进行探讨,提出 2 种不同的工艺路线,但是未对工艺参数进行优化,且目标产物含量较低;王忠秋等^[5]验证了从液蜡中分离单体烷烃的可行性,但设备投资较大,产能较低。针对上述问题,本文中设计交叉精馏分离得

到正构烷烃单体,并利用 Aspen Plus 软件对分离过程进行模拟^[6-8],考察不同操作参数对分离过程的影响,得到最优操作参数,并进行实验验证,为后续工业化提供理论依据。

1 分离过程设计与可行性分析

1.1 分离过程及初始条件设计

以某企业提供的 $C_{13} \sim C_{16}$ 正构烷烃混合溶液为原料,质量分数分别为 19.99%、50.35%、25.79%及 3.87%,设计图 1 所示的交叉精馏工艺流程,原料从

收稿日期:2018-06-12;修回日期:2018-11-01

作者简介:温国贤(1992 -),男,硕士生;顾正桂(1962 -),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为化工分离技术,通讯联系人,025-83598233, guzhenggui@njnu.edu.cn。

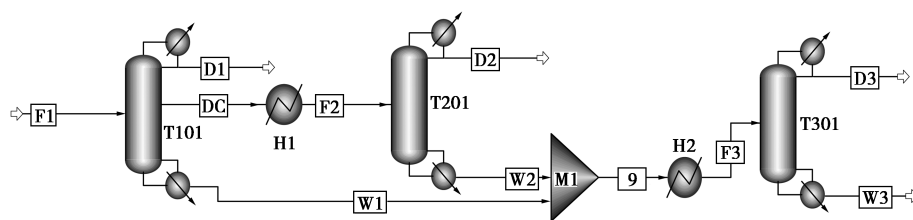


图 1 交叉精馏流程

F1 加入经侧线精馏塔 (T101) 后塔顶 D1 得到目标产物 C_{13} , 由侧线 DC 经换热器 H1 进入连续精馏塔 (T201) 进行分离, 塔顶 D2 得到目标产物 C_{14} , 将 T101 和 T201 塔釜产物经混流器 M1 后进入换热器 H2, 最后进入连续精馏塔 (T301) 分离, 塔顶 D3 得到目标产物 C_{15} , 塔底 W3 得到目标产物 C_{16} 。

合适的物性方法是 Aspen Plus 模拟计算的关键因素, 由于 Wilson 方程^[9] 可较好地回归烃醇物系, 且二元交互作用参数受温度影响较小, 低压情况下 $C_{13} \sim C_{16}$ 体系可视为理想气体, 因此, 本文中以 Wilson 方程为模型, 采用 Aspen Plus 软件中的 Radfrac 模块对 $C_{13} \sim C_{16}$ 的混合物进行模拟, 设计了表 1 所示初设条件, 采用 Aspen Plus 软件对过程进行模拟。

表 1 交叉精馏初始条件

参数	侧线精馏塔 T101	精馏塔 T201	精馏塔 T301
进料温度/ $^{\circ}\text{C}$	25	120	120
压力/kPa	6	6	6
N	40	30	30
N_f	10	15	15
N_c	30	—	—
$D_c / (\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	7.50	—	—
R	4	4	4
$D / (\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	2.00	5.00	2.50

1.2 可行性检验

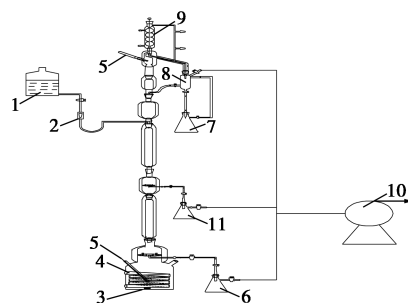
1.2.1 分析条件及试验装置

实验结果采用气相色谱 TRACE1300 进行分析, Chameleon 色谱站处理色谱数据, 毛细管柱为 TR-5 (50 mm \times 0.5 mm), 溶剂为丙酮。分析条件如表 2 所示。

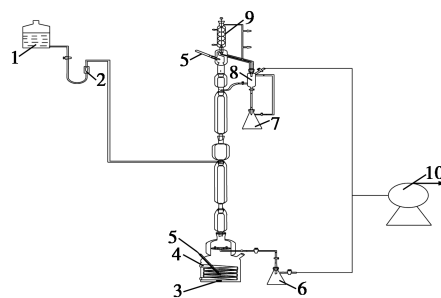
表 2 色谱分析条件

初始柱温/ $^{\circ}\text{C}$	保留时间/min	升温速率/ $(^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	最终柱温/ $^{\circ}\text{C}$	进样器温度/ $^{\circ}\text{C}$	检测器温度/ $^{\circ}\text{C}$
60	3	4	140	230	240

试验装置如图 2 所示, 塔内径为 22 mm, 塔内装填 $\Phi 2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的 θ 型金属填料, 等板高度 HETP = 30 mm。



(a) 减压侧线精馏塔



(b) 减压连续精馏塔

- 1—原料罐; 2—流量计; 3—转子; 4—盘管加热器; 5—温度计套管; 6—塔釜出料瓶; 7—塔顶出料瓶; 8—回流缓冲器; 9—冷凝管; 10—循环水式真空泵; 11—侧线出料瓶

图 2 实验装置

1.2.2 模拟与试验结果一致性分析

由于 Aspen Plus 软件模拟结果均在理想条件下获得, 且受实验室条件所限, 实验装置达不到模拟高度, 同时实际操作过程中存在误差。为检验模拟结果的可行性与准确性^[10-13], 本文中采用减压侧线精馏塔和减压连续精馏塔进行验证实验。

实验室里侧线精馏和连续精馏装置在常温、减压操作条件下进行试验, 控制塔的温度、进出料量及回流比, 当温度和回流稳定后取样分析。各塔操作参数均按照初设条件进行, 在此条件下, 将实验结果与对应条件下模拟结果进行比较, 结果见表 3, 由表可知, 实验值与模拟值存在一定误差, 质量分数和收率均低于模拟值, 但均在误差允许范围内, 说明模拟

方案可行且模拟结果较为准确,可以进行下一步扩大模拟。

表3 模拟与实验结果比较

组分	实验值/%	模拟值/%	相对误差/%
C_{13} 质量分数	98.98	99.55	0.57
C_{13} 收率	89.32	95.45	6.42
C_{14} 质量分数	95.70	98.49	2.83
C_{14} 收率	87.55	94.95	8.45
C_{15} 质量分数	93.50	98.25	4.83
C_{15} 收率	89.73	95.05	5.59
C_{16} 质量分数	72.25	77.02	6.49
C_{16} 收率	60.75	65.41	7.12

2 分离过程优化

2.1 理论塔板数和原料进料位置的影响

理论塔板数和原料进料位置对交叉精馏过程的影响如图3所示,图3(a)中塔顶馏分中 C_{13} 含量随理论塔板数的增加及原料进料位置的降低先不断上升,后保持不变,因此当 $N=50$ 、 $N_f=16$ 时,塔顶 C_{13} 含量可达到该条件下的最大值 83.20%;图3(b)~(d)分别表示理论塔板数和原料进料位置对 T201 塔顶产物 C_{14} 、T301 塔顶产物 C_{15} 及塔釜产物 C_{16} 含量的影响,变化趋势基本一致,当理论塔板数在 30~44 且原料进料位置在 18~28 时,T201 可分离得到较高纯度的 C_{14} ,当 $N=35$ 、 $N_f=19$ 时 T201 塔顶 C_{14}

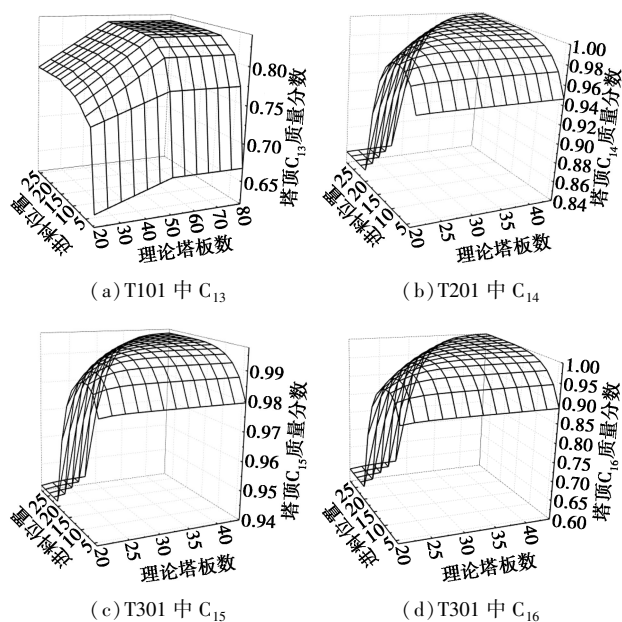


图3 理论塔板数和原料进料位置对精馏过程的影响

含量达到该条件下的最大值 99.83%;当理论塔板数在 32~42 且原料进料位置在 14~28 时,T301 塔顶和塔釜均可分离得到较高纯度的 C_{15} 和 C_{16} ,综合考虑选择 $N=36$ 、 $N_f=20$,此时 T301 塔顶 C_{15} 和塔釜 C_{16} 质量分数可达 99.50% 及 99.42%。

2.2 侧线出料位置和侧线出料量的影响

T101 中侧线出料位置和侧线出料量对侧线出料中 C_{14} 收率的影响如图4所示,可以看出随着侧线出料位置的降低侧线出料中 C_{14} 收率呈上升趋势,当侧线出料位置降到 38 后, C_{14} 收率基本保持不变;同样随着侧线出料量的提高, C_{14} 收率先上升后基本保持不变,当侧线出料量为 76.0 kg/h 时, C_{14} 收率达到最大值,这是因为富集在侧线出料口的 C_{14} 组分全部从侧线馏出,因此优化后选择 $N_c=38$ 、 $D_c=76.0$ kg/h,此时侧线出料中 C_{14} 收率达到该条件下最大值 99.70%。

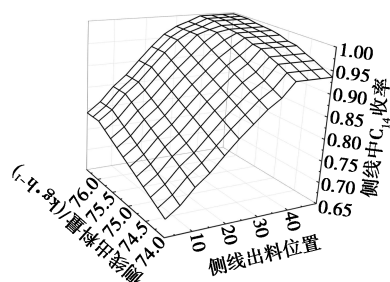


图4 侧线出料位置和侧线出料量对精馏过程的影响

2.3 塔顶出料量和回流比的影响

塔顶出料量和回流比对交叉精馏过程的影响如图5所示,图5(a)中 T101 塔顶馏分中 C_{13} 质量分数随塔顶馏出量的增大保持不变,但当 $D_1 > 20.0$ kg/h 后迅速下降,随回流比的增大逐渐上升,当 $R_1 > 5$ 后基本不变,综合考虑选择 $D_1=20.0$ kg/h、 $R_1=5$,此时 C_{13} 质量分数达到理想值 99.66%;图5(b)~(d)分别为塔顶馏出量和回流比对 T201 塔顶产物 C_{14} 质量分数、T301 塔顶产物 C_{15} 和塔釜产物 C_{16} 的影响,由图可知,随着回流比的增大,目标产物质量分数均呈上升趋势后基本保持不变,当 $D_2=50.3$ kg/h、 $R_2=3.5$ 时,T201 塔顶产物 C_{14} 质量分数达到理想值 99.90%,T301 中,塔顶馏出量在 25.8~26.0 kg/h,回流比在 3~7 时,塔顶 C_{15} 质量分数保持不变,均可达到理想值,当塔顶馏出量在 25.85~26.30 kg/h,回流比在 3.5~7.0 时,塔釜 C_{16} 质量分数基本保持不变且质量分数较高,因此,综合考虑选择 $D_3=25.85$ kg/h、 $R_3=3.5$,此时 C_{15} 及 C_{16} 质量分数分别

为 99.65%、99.70%。

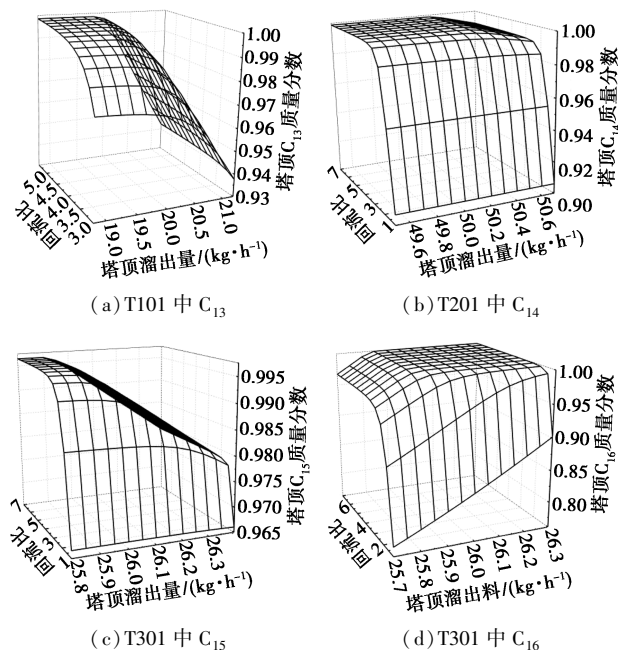


图 5 塔顶出料量和回流比对精馏过程的影响

2.4 交叉精馏优化结果

通过对交叉精馏过程进行模拟优化,最佳操作参数和模拟结果如表 4 所示。由表可知,各正构烷烃单体的质量分数及收率均 $\geq 99\%$,表明该工艺流程能较为理想地分离该正构烷烃混合体系。

表 4 交叉精馏模拟参数及结果

参数	侧线精馏塔	精馏塔	精馏塔
	T101	T201	T301
进料温度/ $^{\circ}\text{C}$	25	120	120
压力/kPa	6	6	6
N	50	35	36
N_f	16	19	20
N_c	38	—	—
D_c /($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)	76.00	—	—
R	5	3.5	3.5
D /($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)	20.00	50.30	25.85
塔目标产物质量分数/%	99.66	99.90	99.65
塔目标产物收率/%	99.71	99.69	99.78
塔底目标产物质量分数/%	—	—	99.70
塔底目标产物收率/%	—	—	99.28

3 结论

在减压条件下设计了交叉精馏分离 $C_{13} \sim C_{16}$ 体系,采用 Aspen Plus 模拟软件对交叉精馏初设条件

进行模拟,在实验室建立实验装置,对模拟结果进行实验验证,通过实验值与模拟值对比分析,实验值低于模拟值,但误差较小,验证了分离方案的可行性以及模拟结果的准确性;分别考察 N 、 N_f 、 N_c 、 D_c 、 D 及 R 对交叉精馏过程的影响,确定各塔最佳操作参数: T101 中 $N = 50$, $N_f = 16$, $N_c = 38 \text{ kg/h}$, $D_c = 76.00 \text{ kg/h}$, $D = 20.00 \text{ kg/h}$, $R = 5$; T201 中 $N = 35$, $N_f = 19$, $D = 50.30 \text{ kg/h}$, $R = 3.5$; T301 中 $N = 36$, $N_f = 20$, $D = 25.85 \text{ kg/h}$, $R = 3.5$,在此条件下 $C_{13} \sim C_{16}$ 质量分数分别为 99.66%、99.90%、99.65% 及 99.70%;收率分别为 99.71%、99.69%、99.78% 及 99.28%,模拟效果较为理想。实验结果为后续工业化提供基础数据。

参考文献

- [1] 张志宏.低芳溶剂油生产技术现状及发展趋势[J].安徽化工, 2012,38(5):8-10.
- [2] 王彦伟,刘晓欣.溶剂油生产与市场现状[J].石油化工技术经济,2004,20(1):43-46.
- [3] 张晓东.浅析溶剂油生产与市场现状[J].中国化工贸易,2014,6(29):59-60.
- [4] 张宏利.液蜡分离单体烃工艺的研究[J].辽宁化工,2002,31(11):481-484.
- [5] 王忠秋,彭丙贵,山力赤,等.利用液蜡连续精馏生产单体正构烷烃的研究[J].石油化工,2003,32(S1):282-284.
- [6] 陈琦,顾正桂.基于 Aspen 的正丁醇-异丁醇萃取精馏工艺设计及优化[J].现代化工,2014,34(1):145-148.
- [7] Li G, Bai P. New operation strategy for separation of ethanol-water by extractive distillation [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(6): 2723-2729.
- [8] 冯微,洪克华,曹晓艳,等.三塔萃取分离叔丁醇-异丙醇-水混合液的模拟及优化研究[J].计算机与应用化学,2016,33(4):461-464.
- [9] 陈钟秀,顾飞燕,胡望明.化工热力学[M].2版.北京:化学工业出版社,2001.
- [10] 孙兰义.化工流程模拟实训: Aspen Plus 教程[M].北京:化学工业出版社,2012.
- [11] Torres-Ortega C E, Segovia-Hernández J G, Gómez-Castro F I, et al. Design, optimization and controllability of an alternative process based on extractive distillation for an ethane-carbon dioxide mixture [J]. Chemical Engineering & Processing Process Intensification, 2013, 74(8): 55-68.
- [12] 孙昊,顾正桂,韩仲强.连续减压双塔精馏法提取裂解 C_9 芳烃中的茚[J].化学工程,2013,41(12):23-26.
- [13] Huang H P, Haoyeh Lee A, Gau T K, et al. Design and control of acetic acid dehydration column with *p*-xylene or *m*-xylene feed impurity. I. importance of feed tray location on the process design[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46(2): 1130-1136. ■