

萃取精馏分离高纯环戊烷工艺研究

王圆圆¹, 林祥钦^{2*}, 潘会会³, 郭爱军⁴

(1. 山东三维石化工程股份有限公司, 山东 淄博 255434;

2. 山东海成石化工程设计有限公司, 山东 淄博 255400;

3. 山东铝业公司氯碱厂, 山东 淄博 255051;

4. 中国石油大学(华东)重质油国家重点实验室, 山东 青岛 266580)

摘要:研究了从富环戊烷芳烃抽余油中萃取分离高纯环戊烷的工艺。首先根据相平衡实验结果, 选择了合适的萃取剂DMF, 结合溶解度实验, 确定了适宜的溶剂比。在此基础上, 应用 Aspen Plus 软件进行了高纯环戊烷工艺模拟及设计, 获得了最优的设计参数和操作条件。据此建设了4 000 t/a 工业装置, 装置运行结果表明, 环戊烷质量分数大于99%、回收率大于95%, 与普通精馏分离环戊烷相比, 年增效1 016万元, 经济效益显著。

关键词:环戊烷; 2,2-二甲基丁烷; 萃取精馏; Aspen Plus; 相对挥发度

中图分类号: TE624

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)11-0227-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.11.047

Process research on separation of high purity cyclopentane by extraction distillation

WANG Yuan-yuan¹, LIN Xiang-qin^{2*}, PAN Hui-hui³, GUO Ai-jun⁴

(1. Shandong Sunway Petrochemical Engineering Share Co., Ltd., Zibo 255434, China;

2. Shandong Haicheng Petrochemical Engineering Design Co., Ltd., Zibo 255400, China;

3. Chlor-Alkali Plant, CHALCO Shandong Co., Ltd., Zibo 255051, China; 4. State Key Laboratory of

Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

Abstract: The extraction distillation process that obtains high purity cyclopentane from rich cyclopentane aromatics raffinate oil is studied. Firstly, according to the results of phase equilibrium experiment, DMF is chosen as extractant. Combined with solubility experiment, an appropriate solvent ratio is determined. On this basis, the high purity cyclopentane separation process is simulated and designed by means of Aspen Plus software, and the optimal design parameters and operating conditions are obtained. A 4 000 tons/year industrial installation is built accordingly and operated. Operational results show that the yield of cyclopentane exceeds 95% with a purity of higher than 99%. Compared with the separation of cyclopentane by ordinary distillation, the annual increase in benefit reaches RMB 10.16 million and the economic benefit is significant.

Key words: cyclopentane; 2,2-dimethyl butane; extraction distillation; Aspen Plus; relative volatility

环戊烷由于具有臭氧破坏系数为零、导热系数小、发泡性能优异、化学性质稳定等优点, 作为氟氯碳化合物(CFC)的替代物及聚氨酯硬泡用绿色发泡剂日益备受关注。其常由催化重整装置芳烃抽余油经普通精馏而得^[1], 一般质量分数较低(88%~95%)。分析发现, 抽余油中的2,2-二甲基丁烷沸点49.74℃, 和环戊烷沸点49.25℃非常接近, 只差0.49℃, 使得普通精馏难以得到高纯度的环戊烷产品。目前, 有关萃取精馏分离高纯环戊烷的工艺少有报道。

本研究以富环戊烷芳烃抽余油为原料, 在实验结果基础上, 应用工艺模拟软件 Aspen Plus 对萃取精馏

分离高纯环戊烷工艺进行了全流程模拟计算, 得出了设计参数和操作条件。据此, 建设了4 000 t/a 高纯环戊烷工业装置, 得到了质量分数大于99%、回收率大于95%的高纯环戊烷, 并对经济效益进行了初步分析。

1 实验部分

1.1 实验方法

(1) 相平衡实验

以某石化公司自产经过预分馏后的富环戊烷组分为原料(表1), 采用实验室自制气液相平衡装置, 在不同溶剂比或不同实验温度下, 进行相平衡实验。

收稿日期: 2020-01-20; 修回日期: 2020-09-18

作者简介: 王圆圆(1986-), 女, 硕士, 工程师, 研究方向为化工工艺设计; 林祥钦(1985-), 男, 硕士, 工程师, 研究方向为化工工艺流程模拟计算及设计, 通讯联系人, hclinxq@163.com。

塔顶、塔釜均采用热电偶温度计测量。塔釜采用电加热套加热,并用磁力搅拌器进行搅拌。塔顶采用冷阱进行冷却,全回流操作。待塔顶回流液呈现稳定的滴状回流时,稳定 15~20 min,塔顶、塔釜同时取样分析,测定其中环戊烷(CP)、2,2-二甲基丁烷(22MB)的含量,求出相对挥发度。

表 1 原料组成(质量分数) %

组分	正戊烷	2,2-二甲基丁烷	环戊烷	2-甲基戊烷	3-甲基戊烷
分析结果	0.04	14.85	85.00	0.10	0.01

(2) 溶解度实验

萃取剂与原料的溶解性能对萃取效果影响较大。实验配制不同组成的 CP、22MB 混合物,与不同比例溶剂混合,在不同温度下考察溶解度情况。

1.2 实验结果

(1) 萃取剂的选择

能够用于环烷烃与烷烃分离的萃取精馏溶剂很多,根据类似分离体系研究结果^[2],优选了 NMP、DMF 及 SULFOLAN 3 种溶剂,溶剂作用下的相对挥发度 $\alpha_{22MB/CP}$ 如表 2 所示。

表 2 3 种溶剂作用下的相对挥发度

溶剂比(m)	$\alpha_{22MB/CP}$		
	SULFOLAN	NMP	DMF
4:1	1.19	1.5	1.48

由表 2 可见,3 种溶剂对环戊烷/2,2-二甲基丁烷体系分离改善的顺序为:NMP>DMF>SULFOLAN。SULFOLAN 萃取效果最差且易分解,不适合。DMF 与 NMP 萃取效果相近。表 3 中不同温度下的相对挥发度说明,DMF 在不同温度下均能较大程度改变轻重关键组分的相对挥发度。同时由于 DMF 沸点低、化学性质稳定、来源丰富、溶剂回收过程中能耗

表 3 不同温度下的相对挥发度

序号	塔顶组分含量/%		塔底组分含量/%		$\alpha_{22MB/CP}$	温度/℃
	22MB	CP	22MB	CP		
1	31.08	68.92	15.89	84.11	2.39	68.9
2	27.34	72.66	15.35	84.65	2.08	72.0
3	26.78	73.22	14.79	85.21	2.11	80.7
4	25.51	74.49	14.09	85.91	2.09	89.0
5	23.65	76.35	13.14	86.86	2.05	95.0
6	19.94	80.06	11.94	88.07	1.84	110.0

注:溶剂为 DMF,溶剂比 8。

低、价格约为 NMP 的 1/3,选择 DMF 作为该分离体系的萃取剂。

(2) 溶解度结果

萃取剂与原料的互溶程度对萃取效果有较大的影响。纯环戊烷与 DMF 混合,常温下分层,50℃ 以上,为任意比例互溶。纯 2,2-二甲基丁烷与 DMF 混合,溶剂比大于 10 时,互溶。表 1 原料,溶剂比大于 1,温度大于 50℃ 时,为任意比例互溶。

(3) 溶剂比的确定

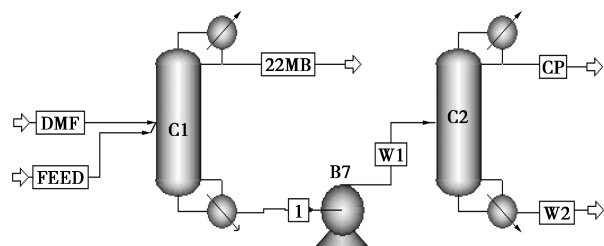
由表 4 可见,随着溶剂比增加,平衡温度升高,相对挥发度增大,但增幅减缓。溶剂比增至 8 后,相对挥发度增加很慢。溶剂比增加的同时,装置能耗也相应增加。因此,确定适宜的溶剂比为 8。

表 4 不同溶剂比下的相对挥发度和平衡温度

溶剂比(m)	原料/g	DMF/g	$\alpha_{22MB/CP}$	平衡温度/℃
4:1	40	160	1.46	69
5:1	40	200	1.61	76
6:1	30	180	1.81	85
7:1	30	210	1.90	93
8:1	20	160	1.95	100
9:1	20	180	1.97	105
10:1	20	200	1.98	107

2 工艺模拟及设计

萃取精馏分离高纯环戊烷工艺流程如图 1。采用两塔连续操作,萃取剂与原料分别进入萃取精馏塔 C1 不同位置,C1 塔塔顶得到 2,2-二甲基丁烷,塔釜为环戊烷和 DMF 混合物进入汽提塔 C2。C2 塔塔顶得到环戊烷,塔釜为再生后的溶剂循环使用。设计进料 620 kg/h,采用 RadFrac 模型(严格法)、SRK 热力学模型进行工艺流程模拟,得到质量分数大于 99%、回收率大于 95%的环戊烷产品。获得了最优的设计参数和操作条件如表 5 所示。



FEED—原料;DMF—萃取剂;22MB—2,2-二甲基丁烷;CP—环戊烷;W1、W2—C1 塔、C2 塔的塔底馏出物

图 1 模拟工艺流程

表5 萃取精馏分离高纯环戊烷设计参数和操作条件

项目	C1	C2
R	30	3
N	100(上下塔)	45
N_F	55	25
ID/mm	800	800
$Q_{顶}/kW$	367	314
$Q_{釜}/kW$	610	580
$T_{顶}/^{\circ}C$	63	62.5
$T_{釜}/^{\circ}C$	108	160
$P_{顶}/MPa$	0.05	0.05

表7 工业装置初步经济效益分析

项目	数据
装置规模/($t \cdot a^{-1}$)	4000
高纯环戊烷价格/($元 \cdot t^{-1}$)	9800
普通环戊烷价格/($元 \cdot t^{-1}$)	6800
公用工程增加费用/($元 \cdot t^{-1}$)	
蒸汽	400
循环水	25
电	25
其他费用	10
增效/($万元 \cdot a^{-1}$)	1016

3 工业装置

在工艺模拟基础上,建设了4 000 t/a高纯环戊烷工业装置。工业运行数据与模拟得到的物流组成结果如表6所示。由表6可看出,模拟结果与工业运行数据相对比较接近。装置得到了质量分数为99.2%、回收率为95.5%的环戊烷,达到了设计值。初步经济效益分析(表7)可见,与普通精馏分离环戊烷相比,萃取精馏分离高纯环戊烷工艺年增效1 016万元,经济效益显著。

表6 工业运行数据与模拟物流组成结果对比

组分	质量分数/%				
	FEED	CP 模拟	CP 工业	22MB 模拟	22MB 工业
正戊烷	0.04	0.00	0.00	0.39	0.40
2,2-二甲基 丁烷	14.85	0.09	0.79	91.90	88.73
环戊烷	85.00	99.90	99.20	6.70	9.76
2-甲基戊烷	0.10	0.01	0.01	0.90	1.01
3-甲基戊烷	0.01	0.00	0.00	0.10	0.10
DMF	0.00	0.00	0.00	0.01	trace

(上接第226页)

干燥塔是否需要再生。一般在第一塔出口 C_4 含水量达到 10×10^{-6} 时,则要将第一个塔隔离出来再生。

4 结语

自装置建成至今一直稳定生产, C_4 脱水的水含量指标合格,经事实证明,采用“冷冻机+聚结器+分子筛脱水”的方式进行脱除醚后 C_4 中的水分工艺可行。剩余 C_4 经冷冻机组后温度由 $40^{\circ}C$ 降至 $10^{\circ}C$,经过预过滤器和聚结器后醚后碳四中的水分含量由 $1 800 \times 10^{-6}$ 降低到 300×10^{-6} ,再进入分子筛塔内进行吸附使其含水量降至 10×10^{-6} 以下。经冷

4 结论

(1)DMF能较大程度改变环戊烷/2,2-二甲基丁烷体系相对挥发度,适合作为该体系分离的萃取剂。溶剂比大于1,温度大于 $50^{\circ}C$ 时,DMF与原料任意比互溶。适宜的溶剂比为8。

(2)应用Aspen Plus软件工艺模拟得到了质量分数大于99%的环戊烷、收率大于95%的工艺设计参数和操作条件。

(3)在工艺模拟基础上,建设了4 000 t/a高纯环戊烷工业装置。运行结果:环戊烷质量分数99.2%、回收率95.5%,达到了设计值。此模型可为后续更大规模装置建设提供参考依据。

(4)初步经济效益分析,4 000 t/a萃取精馏分离高纯环戊烷工业装置可年增效1 016万元,效益可观。

参考文献

- [1] 张秋香,张祥林,熊丹柳,等.普通精馏从芳烃抽余油中分离环戊烷[J].化工进展,2009,28(S1):301-302.
- [2] 孙彦波,赵清民,高志茹,等.环戊烷/2,2-甲基丁烷萃取精馏技术开发[J].化学工程师,2012,(6):17-19. ■

冻机冷却再聚结后将大部分水分排出,减少了分子筛吸附脱水的压力,使吸附时间变长,避免吸附塔内吸附再生频繁操作,减少了操作人员的工作量。

参考文献

- [1] 侯海瑞.液液聚结分离器原理及石油化工中的应用[J].过滤与分离,2013,(3):29-32.
- [2] 耿宏霞,刘勇先,王延英.聚结器在氯乙烯高效脱水生产中的应用[J].聚氯乙烯,2009,(11):41-45.
- [3] 邸振春.脱除混合碳四中微量水分的工业试验研究[D].上海:华东理工大学,2011.
- [4] 陈召财,任亚峰,赵兴怀,等.分子筛脱水工艺分析与比较[J].化学工程与装备,2012,(2):121-122.
- [5] 毛丽萍,范声朴,张恒云.高效聚结器在氯乙烯生产中的应用[J].聚氯乙烯,2012,40(10):34-36. ■