

分壁塔分离萘及其加氢产物的稳态研究

张成刚, 潘鹤林*, 黄 婕

(华东理工大学化工学院, 上海 200237)

摘要:为高效分离萘及其加氢产物, 设计了具有节能潜力的分壁塔并分析了分离状态和分离过程。首先, 对分离过程进行简捷计算, 得到各个区域所需最小蒸汽量; 再用 Aspen Plus 软件建立分壁塔四塔模型, 并对四塔模型以 TAC 为目标函数进行优化得到最佳设计和操作参数; 最后对分壁塔分离萘及其加氢产物的分离状态进行分析。结果表明, 隔板左右两侧温差较大, 最高达 13.8 K; 反式十氢萘和萘在全塔中不存在返混, 而顺式十氢萘和四氢萘在预分离段的返混不可避免, 但在主塔中不存在返混; 可通过分液比控制侧线中杂质比; 侧线中杂质易分离时, 分液比对侧线产品的影响更敏感。

关键词:萘; 分壁塔; KDWC; 四元混合物; 节能

中图分类号:TQ202

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)05-0230-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.05.047

Steady state simulation for separation of naphthalene from its hydrogenation products by divided-wall column

ZHANG Cheng-gang, PAN He-lin*, HUANG Jie

(School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract:In order to separate naphthalene from its hydrogenated products, a dividing-wall column with energy saving potential is designed, and the separation state and process are analyzed. Firstly, the separation process is calculated by short-cut calculation method, and the minimum amount of steam needed in each section is obtained. Therefore the most difficult separation section is found. Then, a four-column model is established to simulate KDWC by Aspen Plus software to study the separation of naphthalene from its hydrogenation products, and the model is optimized with TAC as the objective function. Then, the separation state that the dividing-wall column separates naphthalene from its hydrogenation products is analyzed. Final results show that the temperature difference between the left and right sides of the separator is larger, with the largest value reaching 13.8 k. There is no back-mixing of trans-decalin and naphthalene in the column. Back-mixing of cis-decalin and tetralin in the pre-separation section is inevitable, but it does not appear in main column. The impurity ratio in the side line can be controlled by liquid split. If the impurity in side-line is easy to separate, liquid split has a more sensitive impact on side-line products.

Key words:naphthalene; dividing-wall column; quaternary mixture; energy conservation

石油作为一种高效能源, 支撑了人类的发展与进步。但随着原油粗犷式的开采以及对石油的依赖加重, 石油的高效利用越发重要。石油中萘类化合物的存在使石油加工产物(如柴油)的密度增大, 并使其十六烷值降低; 另外, 萘的加氢产物均为高价值的化工产品。鉴于此, 萘及其加氢产物得到了广大科研工作者的青睐。十氢萘作为吸热型碳氢燃料, 被当作一种新型的可燃冷却剂, 可用作超音速飞行器燃料。邢燕等^[1]、周震寰等^[2]研究了十氢萘在超临界状态下的裂解性能和裂解机理; Shahrzad 等^[3]、Liu 等^[4]对萘及其加氢产物在几种负载型催化剂上的开环加成反应进行了系统的研究, 提出了单、双分子反应机理, 并发现在不同催化剂上所进行的反应机理也不同; 在对四氢萘的催化加氢研究中, Santana 等^[5]运用 L-H 动力学模型模拟实验数据, 发现四氢萘与氢化产物(顺式和反式十氢萘)对表

面活性中心竞争吸附时, 由于吸附热差距的存在, 顺反异构化反应的活化能明显低于四氢萘加氢反应的活化能, 而且其本征反应速率远高于加氢反应速率, 但只有当四氢萘在气相中的浓度大大降低时, 才能发生明显的异构化反应; Haas 等^[6]发现顺式十氢萘在 Pt 基和 Ir 基催化剂下进行开环加氢反应的反应规律, 提出了“直接开环”反应机理。可见, 众多科研工作者对萘及其加氢产物进行了充分且深入的研究, 但我国尚未实现萘催化加氢的工业化, 萘加氢产物依赖进口, 所以有必要对萘及其加氢产物的分离进行研究。

萘催化加氢的产物有四氢萘和十氢萘, 而十氢萘又有顺反之分, 且因反应过程中有部分萘未发生反应, 所以需要分离 4 种组分。传统方法分离多组分混合物需要多塔串联, 需要的能耗较大。新型分壁塔(kaibel divided-wall column, KDWC)由于热耦

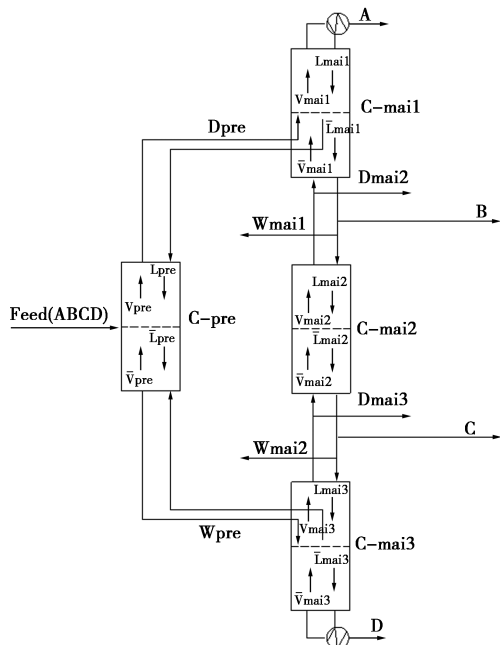
收稿日期: 2020-05-12; 修回日期: 2021-03-29

作者简介: 张成刚(1993-), 男, 硕士生, 研究方向为隔壁精馏塔的设计和应用, 15566271017@163.com; 潘鹤林(1965-), 男, 硕士, 教授, 研究方向为化工过程开发, 通讯联系人, panhl@ecust.edu.cn。

合有着很高的热利用率,节能效果明显^[7-11],在环境保护方面也有应用价值^[12-13];迄今为止,分壁塔的稳态和动态研究也取得了一定的进展^[14-18]。因此,本文中对流率为 1 kmol/s、等摩尔的萘-四氢萘-顺式十氢萘-反式十氢萘混合物进行分离,首先对分壁塔进行简捷计算,进而建立分壁塔严格计算的四塔模型,研究塔内分离状态,为萘催化加氢的工业化提供有价值的参考。

1 KDWC 分离萘及其加氢产物的简捷计算

最小蒸汽量法^[19]将一个复杂的分壁塔简化为若干个常规塔,对 KDWC 可分为 4 个单独的区域,如图 1 所示,最小蒸汽法可求出分壁塔各个区域所需的最小蒸汽量。该方法具体过程是输入分离要求以及进料组成,通过 Underwood 方程计算后输出分离每 2 种组分需要的最小蒸汽量。为方便讨论,本文中按照相对挥发度由大到小将反式十氢萘、顺式十氢萘、四氢萘、萘依次记为 A、B、C、D。



注:C-pre 表示预分离段,C-mai 表示主塔段,C-mai1 表示主塔段的精馏段,C-mai2 表示主塔段的中间段,C-mai3 指主塔段提馏段。

图 1 kaibel 分壁塔简捷计算模型

如图 1 所示,在预分离段(C-pre)需要进行 B、C 清晰分割,最小蒸汽量法需要假设 A、B 2 种轻组分只在塔顶采出,C、D 2 种重组分只在塔釜采出。所以预分离段的塔顶和塔釜流量分别为:

$$D = x_a F + x_b F \tag{1}$$

$$W = x_c F + x_d F \tag{2}$$

式中, D 、 W 、 F 分别为预分离段的塔顶采出流量、塔釜采出流量和进料流量; x_a 、 x_b 、 x_c 、 x_d 分别为进料中 A、B、C、D 4 种组分的摩尔分数。

再利用 Underwood 方程计算在预分离段中完成 B、C 分离所需的最小蒸汽量。

$$F(1 - q) = \sum [(\alpha_i x_{i,F} F) / (\alpha_i - \theta)] \tag{3}$$

$$V_{\min,C-pre} = \sum [(\alpha_i x_{i,D} D) / (\alpha_i - \theta)] \tag{4}$$

式中, q 为进料状态; α_i 为组分 i 的相对挥发度; $x_{i,A}$ 为 A 流股的 i 组分摩尔分数; θ 为方程的解。

对预分离段计算完成后,根据预分离段的计算结果再用同样的方法对精馏段 C-mai1、提馏段 C-mai3 进行计算,每进行一次调整,必须对分液比和分气比进行优化,对精馏段 C-mai1 和提馏段 C-mai3 进行计算时所需的进料状态(q)需要通过物料衡算求得。

计算结果如表 1 所示, P_s 、 R_s 、 S_s 分别表示预分离段区域、精馏段区域和提馏段区域的塔内流股的流量。 D_{mai} 代表主塔中上主塔段塔顶采出, D_{mai3} 代表主塔中下主塔段塔顶采出, L_A ($A = pre, mai1, mai2, mai3$) 代表预分离段、上主塔段、中间段或者下主塔段中精馏段的液相流量, \bar{L}_A ($A = pre, mai1, mai2, mai3$) 代表预分离段、上主塔段、中间段和下主塔段中提馏段的液相流量, V 和 \bar{V} 分别代表各个区域精馏段和提馏段的气相流量。

表 1 kaibel 分壁塔简捷计算结果

$P_s / (\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1})$	$R_s / (\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1})$	$S_s / (\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1})$
$D_{pre} = 1800$	$D_{mai1} = 900$	$D_{mai3} = 900$
$W_{pre} = 1800$	$W_{mai1} = 900$	$W_{mai3} = 900$
$V_{pre} = 8558$	$V_{mai1} = 12686$	$V_{mai3} = 7285$
$L_{pre} = 6758$	$L_{mai1} = 11786$	$L_{mai3} = 6385$
$\bar{V}_{pre} = 8558$	$\bar{V}_{mai1} = 4136$	$\bar{V}_{mai3} = 15835$
$\bar{L}_{pre} = 10358$	$\bar{L}_{mai1} = 5036$	$\bar{L}_{mai3} = 16735$

根据表 1 做出最小蒸汽量图($V_{\min}/F-D/F$ 图),如图 2 所示,PK_{CD} 点最高,意味着完成 C、D 分离所

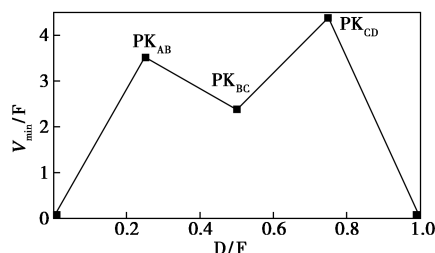


图 2 kaibel 分壁塔中 $V_{\min}/F-D/F$ 图

需的蒸汽量最大,C、D 最难分离;PK_{BC}点最低,意味着完成 B、C 分离所需的蒸汽量最少,B、C 最容易分离,所以全塔最小蒸汽量由提馏段中最小蒸汽量决定。

2 KDWC 分离萘及其加氢产物的严格计算

2.1 模型的建立

为研究 KDWC 分离萘及其加氢产物的设计和操作参数以及塔内分离状态,需对 KDWC 的分离过程进行严格模拟。使用 Aspen Plus 中 RadFrac 模型,采用逐步搭建并运行收敛的策略,搭建分壁塔 KDWC 四塔模型,规定 4 种产品摩尔分数均为 0.99,KDWC 模型如图 3 所示。

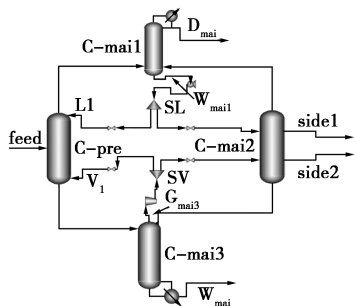


图 3 kaibel 分壁塔四塔模型

在图 3 中,C-pre 为预分离段,完成 B、C 分割;C-mai1 为精馏段,塔顶采出高纯度的组分 A,塔釜采出(W_{mai1})经过液相分配器(SL)后部分流股(L₁)进入预分离段,部分进入侧线段;C-mai2 为中间段,有 2 股侧线采出,上侧线(side1)采出高纯度的 B,下侧线(side2)采出高纯度的 C;C-mai3 为提馏段,塔釜采出高纯度的 D,塔顶气相采出(G_{mai3})经过气相分配器(SV)后部分气相流股(V₁)进入预分离段,部分进入侧线段。SL 和 SV 能够调节主塔段和预分离段的液相和气相流量,对产品的纯度和能耗有很大的影响。定义 SL 的分液比 β_L 和 SV 的分气比 β_V 分别为:

$$\beta_L = L_1 / W_{mai1} \quad (5)$$

$$\beta_V = V_1 / G_{mai3} \quad (6)$$

2.2 模型优化

以年度总投资(TAC)为目标优化 KDWC,根据 Dejanovic 等^[20]的报道,可根据精馏塔设备费用计算结果的 1.2 倍作为分壁精馏塔的设备投资。表 2 为精馏段塔板数为 25 块板时分气比和分液比的优化过程,从表中可以发现 β_L 设置为 0.310、β_V 设置为 0.349 4 时能耗最小。再根据计算结果求出该结构下的年度总投资费用;计算完成后,用相同的方法对

其他区域进行优化,最后再以塔釜能耗为目标对进料位置和侧线采出位置进行优化,得到优化参数如图 4 所示,塔内物料平衡图如图 5 所示。

表 2 kaibel 分壁塔分液比和分气比优化过程

β _L	β _V	Q/MW
0.310	0.3493	245.9
0.310	0.3494	245.73
0.310	0.3495	245.84
0.311	0.3495	246.88
0.311	0.3494	246.77
0.311	0.3493	246.67

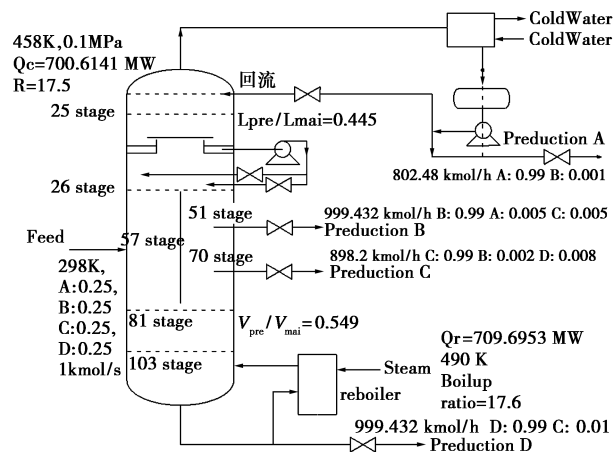


图 4 kaibel 分壁塔优化结构图

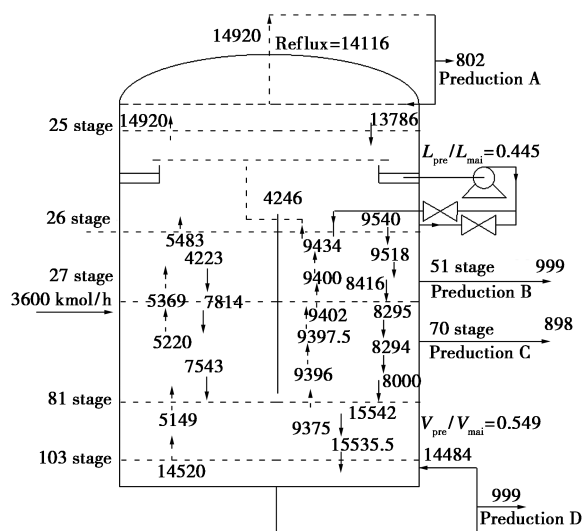


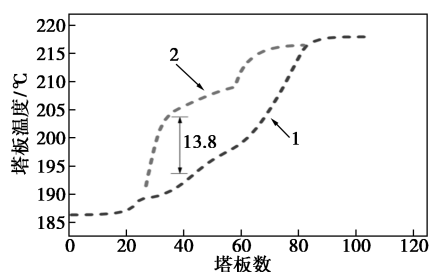
图 5 kaibel 分壁塔内物料平衡图

3 KDWC 稳态分析

3.1 塔板温度分布

从图 6 中可以看出,温度的变化主要集中在主

塔的侧线段,从侧线段顶部到侧线段底部温度上升较快。温度变化较大的原因是各物系的沸点差异,4组分混合物经过预分离段分离之后,A、B 2种组分集中在精馏段,故精馏段温度主要由A、B 2种组分决定,C、D 2种组分集中在提馏段,故提馏段温度主要由C、D 2种组分决定,A、B沸点之差与C、D沸点之差均相差不大,故精馏段和提馏段温度变化较慢;在侧线段的顶部存在较多的A,在侧线段底部存在较多的D,所以,侧线段的温度受A、B、C、D 4组分影响均较大,而A、B、C、D 4组分沸点差最大为30.7 K,所以侧线段温度变化较大。在中间段第37块塔板处隔板两侧温差达13.8 K,这对中间隔板制作材料的选择至关重要。



1—精馏段温度分布曲线;2—主塔段温度分布曲线

图6 kaibel分壁塔全塔温度分布图

3.2 塔板组成分布

为研究萘及其加氢产物在分壁塔中的分离过程,本文中做出了4组分浓度分布图,图7为A和D液相浓度分布,图8为B和C液相浓度分布。从图7看,组分A在全塔内不返混,在预分离段上部

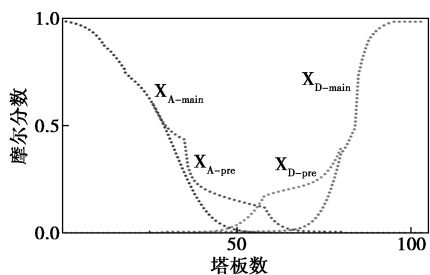


图7 反式十氢萘(A)和萘(D)液相分布

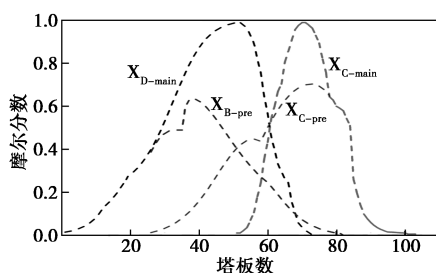


图8 顺式十氢萘(B)和四氢萘(C)液相分布

至精馏段底部组分A浓度逐渐接近;D在全塔中亦不存在返混,在83块塔板之后受组分C与D相对挥发度差异的影响,D浓度迅速增加,87块塔板后,浓度增加缓慢,这与87块塔板后塔内温度增加缓慢相对应。

从图8中看,精馏段塔顶到B的采出位置,B含量持续增加至目标值,从B组分采出位置至组分C采出位置,B浓度迅速降低直至趋于0;预分离段中组分B在35块塔板处存在极大值,故预分离段内组分B存在返混,35块塔板至塔下部,组分B含量持续减小直至趋于0。

主塔中C含量从50块塔板至70块塔板之间快速增加至目标值,组分C含量增至目标值之后持续下降,在提馏段塔底处浓度趋于零,整个过程不存在返混,分离效果较好;预分离段中,组分C在2处存在返混,在57块板处存在极小值,在75块板处存在极大值,75块板处至侧线段底部,组分C浓度降低进入提馏段,并对提馏段C、D 2组分的分离过程造成影响,使分离速度变慢,在图8中表现为C组分浓度变化曲线斜率变小。

综合预分离段内的返混结果来看,相对挥发度介于中间的2种组分B、C在预分离段浓度达到最高时无法采出,所以组分B、C在预分离段必然存在返混。而在侧线段,当组分B或C浓度达到极大值时及时采出,所以选择合适的采出位置可以避免返混现象。

3.3 分液比对杂质的影响

侧线中杂质组成复杂,杂质含量与分液比有关,图9为分液比与侧线杂质比率的关系,line1是上侧线采出中杂质C与杂质A的比值,line2是下侧线采出中杂质B与杂质D的比值。当分液比为最优值时($\beta_L=0.308$)对应最小的再沸器负荷,此时的蒸汽量必定高于A、B分离所需的最小蒸汽量,所以A、B分离较为完全;精馏段塔顶中少量的B进入主塔侧线段,提馏段塔釜中少量的C进入主塔侧线段,所以上侧线主要杂质为C,下侧线主要杂质为B。当分液比增加时,再沸器负荷增加,蒸汽量增加,则A、B和C、D进一步分离,使得上侧线中A组分减少,相应的C组分增加,所以上侧线中杂质比C/A增加;下侧线中D组分减少,相应的B组分增加,导致下侧线中杂质比B/D增加,所以上侧线和下侧线中杂质比均呈现增加趋势。上侧线杂质比随分液比的增加变化得更快,上侧线对分液比的变化更加敏感,这说明当再沸器能耗增加时,上侧线中杂质A含量

快速减小,而下侧线中杂质组分 D 减小缓慢,在 $V_{\min}/F-D/F$ 图表现为 C、D 较难分离, A、B 和 B、C 较容易分离,这说明侧线中杂质易分离时,分液比对侧线产品的影响更敏感。

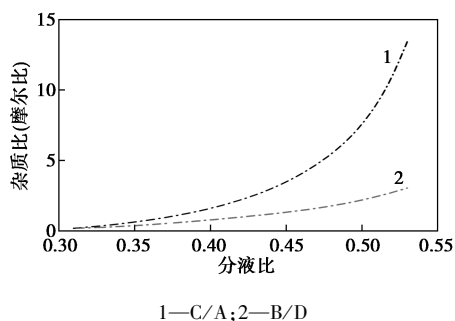


图 9 KDWC 中分液比-杂质比率

4 结论

使用 Aspen Plus 化工模拟软件建立 KDWC 四塔模型分离反式十氢萘、顺式十氢萘、四氢萘和萘 4 组分混合物,首先用简捷计算方法求得分离各个组分所需的最小蒸汽量,再对四塔模型进行严格模拟和优化,得到了最优的操作参数和设计参数。对 KDWC 进行稳态分析,发现 KDWC 中预分离段和侧线段存在较大温差,这对隔板制作材料的选择至关重要;从塔内组分液相分布来看,反式十氢萘和萘均不存在返混,而顺式十氢萘和四氢萘在预分离段不可避免地存在返混;KDWC 中液相分配器可影响侧线杂质比,侧线中杂质易分离时,分液比对侧线产品的影响更敏感。

参考文献

- [1] 邢燕,王勤,方文军.十氢萘的超临界裂解性能分析[J].浙江大学学报:理学版,2014,41(2):161-167.
- [2] 周震寰,张香文,米镇涛,等.吸热燃料十氢萘超临界裂解的宏观动力学研究[C].北京:2003年石油化学学术年会论文集,2003:844-845.
- [3] Shahrzad J A, Smith K J. A comparative study of ring opening of naphthalene, tetralin and decalin over $\text{Mo}_2\text{C}/\text{HY}$ and Pd/Hy catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2011, 403(1/2):36-47.
- [4] Liu X B, Smith K J. Acidity and deactivation of $\text{Mo}_2\text{C}/\text{HY}$ catalysts used for the hydrogenation and ring opening of naphthalene[J]. Applied Catalysis A: General, 2008, 335(2):230-240.
- [5] Santana R C, Siriporn J, Alvarez W E, et al. Gas-phase kinetic studies of tetralin hydrogenation on Pt alumina[J]. Ind Eng Chem Res, 2005, 44(21):7928-7934.
- [6] Haas A, Rabl S, Ferrari M, et al. Ring opening of decalin via hydrogenolysis on Ir- and Pt-silica catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2012, 425:97-109.
- [7] Wang X H, Yu X S, Li X, et al. Energy-saving columns design and control of a Kaibel and a multi-sidestream column for separating hydrocarbon mixture [J]. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 2018, 233:66-82.
- [8] Fang J, Xiang N, Li X C, et al. Optimization and experimental study of kaibel dividing-wall column for separating a quaternary system [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 5(37):1646-1654.
- [9] Chun H H, Young H K. Application of a divided wall column for gas separation in floating liquefied natural gas plant[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2013, 30:1473-1479.
- [10] Song E, Li S, Wang E. Dynamic analysis for the multi-steady states in the dividing wall column [J]. Process Integration and Optimization for Sustainability, 2019, 3(2):179-187.
- [11] Le Quang Ming, Nguyen Van Duc Long, Moonyong Lee. Energy efficiency improvement of dimethyl ether purification process by utilizing dividing wall columns[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2012, 29(11):1500-1507.
- [12] Raul D D, Salvador H, Fabricio O B, et al. Some operational aspects and applications of dividing wall columns: energy requirements and carbon dioxide emissions [J]. Clean Technologies and Environmental Policy, 2015, 17:657-665.
- [13] Hiller C, Buck C, Ehlers C, et al. Nonequilibrium stage modelling of dividing wall columns and experimental validation [J]. Heat Mass Transfer, 2010, 46:1209-1220.
- [14] Abid F, Shamsuzzoha M, Binous H, et al. Optimal operation and control of four-product dividing-wall (kaibel) distillation column [J]. Arabian Journal for Science and Engineering, 2018, 43:6067-6085.
- [15] Qian X, Liu R, Huang K, et al. Comparison of temperature control and temperature difference control for a kaibel dividing wall column [J]. Processes, 2019, 7(10):773-775.
- [16] Eman M, Gendy E, Mahmoud M, et al. New suggested model reference adaptive controller for the divided wall distillation column[J]. Ind Eng Chem Res, 2019, 58:7247-7264.
- [17] Zhai C, Liu Q J, Romagnoli J A, et al. Modeling/simulation of the dividingWall column by using the rigorous model [J]. Processes, 2019, 7(1):1-17.
- [18] Rohit R R, Anton A K. Dynamic optimization of a dividing-wall column using model predictive control [J]. Chemical Engineering Science, 2012, 68(1):132-142.
- [19] Haalvorsen I J, Skogestad S. Energy efficient distillation [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2011, 3(4):571-580.
- [20] Dejanovic I, Matijasevic L J, Halvorsen I J, et al. Designing four-product dividing wall columns for separation of a multicomponent aromatics mixture [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2011, 89(8):1155-1167. ■