

# 新型环己酮精制流程的设计与研究

田雅楠\*, 高国华, 马东强

(中石化石油化工科学研究院有限公司, 北京 100083)

**摘要:**为减少环己酮装置精制单元设备投资、能量消耗,有效提升装置运行效益,提出了采用隔壁塔在环己酮装置精制单元中的应用方式,并研究了隔壁塔工艺中隔壁板分布位置、气液分配等操作参数的影响,对隔壁塔设计参数进行进一步优化。在此基础上将 2 种方案进行对比,结果表明,隔壁塔精馏流程相比传统精制工艺能耗节约 15.9%,具有一定的节能潜力。

**关键词:**环己酮精制;隔壁塔;Aspen;节能

中图分类号:TQ234.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)04-0220-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.04.041

## Design and simulation of novel cyclohexanone distillation process

TIAN Ya-nan\*, GAO Guo-hua, MA Dong-qiang

(Sinopec Research Institute of Petroleum Processing Co., Ltd., Beijing 100083, China)

**Abstract:** A novel cyclohexanone distillation process using dividing wall column (DWC) is proposed in order to reduce energy consumption, reduce equipment investment and improve effectively the operation efficiency of the cyclohexanone unit. The influences of operating parameters such as distribution position of dividing wall panels, gas-liquid distribution, and reflux ratio are analyzed, and the design parameters are further optimized for dividing wall column. On this basis, two solutions are compared. The results show that the novel distillation process can save energy by 15.9%, with certain advantages in industrial application.

**Key words:** cyclohexanone distillation; dividing wall column; Aspen; energy conservation

目前工业上环己酮的生产制备普遍通过环己醇气相催化脱氢来实现,环己醇脱氢的单程转化率一般在 60% 以下,伴有副反应的发生(产生环己烯、苯酚、醇酮缩合物等杂质)<sup>[1-4]</sup>。在高纯度环己酮制备工艺中,必须包含带有脱除轻杂质、分离未反应环己醇的“轻塔-酮塔-醇塔”环己酮精制单元:脱氢产物首先经过轻塔脱除其中的轻杂质;脱轻后粗醇酮顺序经过酮塔精制,酮塔塔顶得到合格环己酮产品,塔釜醇经过醇塔分离重杂质,醇塔顶的环己醇循环继续进行脱氢反应。由于环己酮装置对产品酮的高纯度要求,常常将其杂质含量控制很低,分离过程中塔设备设计、占地和能耗投资占脱氢装置大部分成本,特别是在装置大型化过程中,如何降低设备投资和操作成本是设计人员需要着重思考的方向。

隔壁塔技术通过设置分隔壁的方法将多个组分的分离任务合并并在单塔内完成,它的设计和优化是一项重要的化工过程强化研究方向。Chen 等<sup>[5]</sup>学者对不同的隔壁塔型式进行分类并比较,为其设计提供了较为全面的参考。本文中结合环己酮精制装置案例,探讨了隔壁塔在环己醇脱氢产物精制过程中应用的可行性,并针对不同区域理论板数、回流比、气相分配比等参数进行优化,提出了一种新型环己酮精制工艺流程,并与常规精馏分离过程相比较,取得一定的节能效果。

## 1 隔壁塔技术应用在环己酮装置中的可行性分析

随着技术的发展和研究的深入,隔壁塔在石化行业中的应用也日趋成熟<sup>[6-9]</sup>。但这并不代表着隔壁塔技术可以毫无限制地应用在任意多组分物系的分离( $\geq 3$  组分)。Schultz 等<sup>[10]</sup>学者针对隔壁塔的应用提出几个条件,特别是产品纯度要求、进料组成等方面(见表 1)。结合表 1,将酮产品和循环醇作为中间组分产品(即 A = 轻杂质, B = 醇酮混合物, C = 重杂质),对环己酮装置中隔壁塔应用的可行性进行探讨。对比发现,当酮产品和循环醇作为中间产品采出时,能够较好地满足隔壁塔适用条件。

表 1 隔壁塔应用条件与本体系统对应性

项目	技术要点	本体系统对比
产品纯度要求	组分 B 产品高纯度要求	酮产品质量分数 $\geq 99.9\%$
原料组成	组分 B 质量分数超过 20%, A/C 含量相当;特别当 B 组成 ~66.7%, 最为理想	(酮产品+循环醇) 含量 > 94%
相对挥发度	$\alpha_{AB} \approx \alpha_{BC}$	$\alpha_{AB} \approx \alpha_{BC}$
塔压	分离条件压力一致	三塔均为真空操作

收稿日期:2023-05-23;修回日期:2024-02-04

作者简介:田雅楠(1990-),女,硕士,工程师,研究方向为绿色化工、氢能领域工艺研发,通讯联系人,tianyanan.ripp@sinopec.com。

以某厂 20 万 t/a 环己酮生产装置为例,采用分离流程如图 1 所示。原料及产品质量要求见表 2,利用 Aspen Plus 建模并采用 NRTL 物性方法,对分离过程进行模拟计算(图 1),对各塔模拟结果如表 3 所示,发现 Aspen 模拟数据与现场实际运行数据吻合度较高,对下一步节能优化设计工作具有指导性。

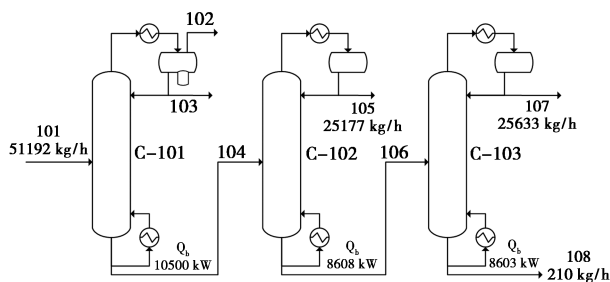


图 1 常规环己酮精制 Aspen 模拟流程

表 2 原料及产品质量组成

组分	进料质量分数/%	轻质油	酮产品	循环醇
轻杂质	0.17		酮含量	
环己酮	49.34	酮含量	>99.95%	醇含量
环己醇	50.11	<90%	轻杂质含量	>95%
重杂质	0.38		<50×10 <sup>-6</sup>	

表 3 各塔模拟结果对比

参数	轻塔 C-101		酮塔 C-102		醇塔 C-103	
	现场值	模拟值	现场值	模拟值	现场值	模拟值
塔顶温度/℃	119.9	118	52.5	52.4	76.5	76.0
塔釜温度/℃	135.0	135.8	91.9	88.6	120.9	111.1
塔顶压力/kPa	50	50	2.5	2.5	3.1	3.1
塔釜蒸汽用量/(t·h <sup>-1</sup> )	19.72	18.0	14.5	14.8	13.0	14.8
再沸器热负荷/kW		10500		8608		8603

## 2 DW2B 隔壁塔环己酮精制流程的设计与优化

隔壁塔在化工分离过程中应用常有不同的型式(图 2),在应用隔壁塔技术前应当结合环己酮精制

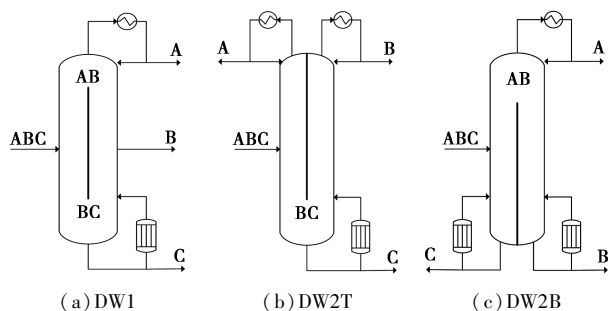


图 2 几种不同类型的隔壁塔简图

流程物系分离特点进行综合分析,选择合适的隔壁塔精馏型式。由表 3 可以看到,三塔分离过程中,醇塔用来分离粗产物中的重杂质,因此塔釜温度也最高,换热器需要高温位蒸汽来满足换热温差要求,尽可能降低高温位再沸器能耗是降低设备投资和操作成本的方向之一。

(1)降低塔操作压力。对不同压力下关键杂质和环己酮沸点差进行分析(图 3)发现,塔压的降低对分离过程有利,且降低塔釜温度利于减少醇酮缩合副反应的发生。

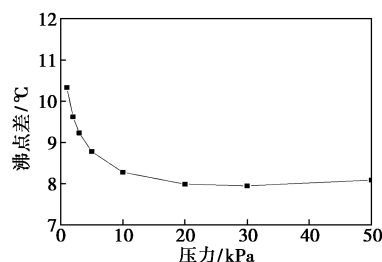


图 3 新型隔壁塔环己酮精制流程

(2)降低高温位再沸器负荷。对不同型式隔壁塔进行分析,DW1 和 DW2T 2 种类型隔壁塔设备都采用共同提馏段完成轻杂质的分离;对于本物系来说,高沸点物质会导致共同提馏段塔釜温位偏高,容易发生酮产品的缩聚,能耗大。采用 DW2B 隔壁塔型式(图 4),将重杂质和粗醇酮的采出分开,降低塔釜能量消耗,减少醇酮缩合副反应的发生。

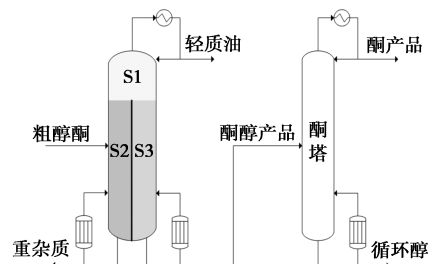


图 4 新型隔壁塔环己酮精制流程

### 2.1 隔壁塔精馏过程 Aspen 模拟

当采用 DW2B 型隔壁塔流程(图 4)时,粗醇酮产品进入隔壁塔预分馏区(S2),醇酮及轻组分进入主塔上部区域(S1)进行分离,预分馏区(S2)塔釜得到重组分杂质,由侧线精制区域(S3)得到杂质合格的醇酮产品,经过常规酮塔,塔顶得到合格的环己酮产品,具体 Aspen 模拟流程见图 5。本次计算过程中采用 Radfrac 模块对隔壁塔不同区域(S1、S2、S3)进行模拟,并在此基础上考察各区域理论板数、原料进料位置、产品侧线采出位置、回流比、气液相分配比等参数的影响。

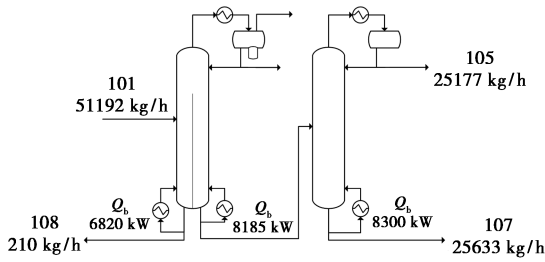
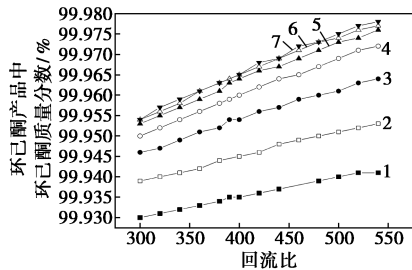


图 5 新型 DW2B 环己酮精制 Aspen 模拟流程

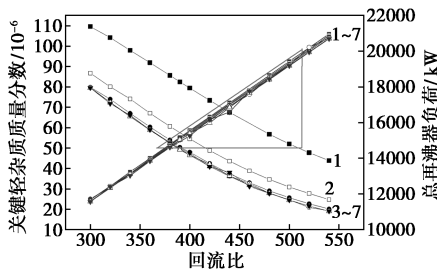
### 2.2 隔壁塔操作条件优化

各区域理论板数对各产品质量的影响如图 6~图 8 所示。在进行理论板数计算优化时,通过调节主塔区域(S1)回流比保证酮产品(物流 105)中关键轻杂质质量分数小于 0.005%,满足产品要求。



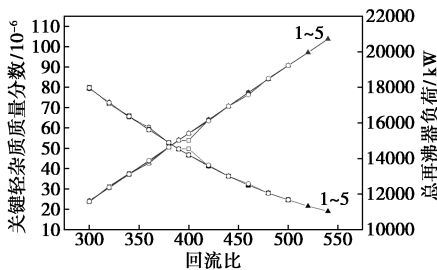
1—20; 2—25; 3—30; 4—35; 5—40; 6—45; 7—50

图 6 不同 S1 区域理论板数下操作回流比对产品质量的影响



1—20; 2—25; 3—30; 4—35; 5—40; 6—45; 7—50

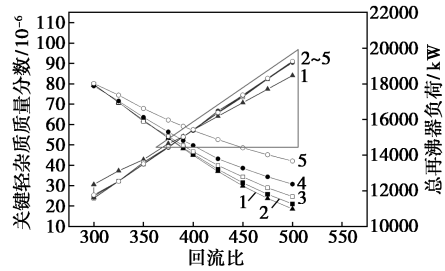
图 7 不同 S1 区域理论板数下操作回流比对产品轻杂质含量和操作负荷的影响



1—24; 2—20; 3—16; 4—12; 5—8

图 8 不同 S2 区域理论板数下操作回流比对产品轻杂质含量和操作负荷的影响

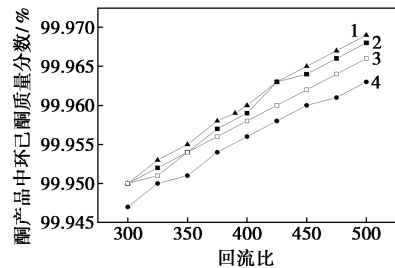
可以看到,为保证酮产品中轻杂质含量,随着 S1 区域理论板数的增加,所需操作回流比逐步减少;当 S1 区域理论板数达到 35 块以上时,理论板数对操作回流比影响减弱,此时酮产品质量分数也达到 99.95% 以上。用类似方法考察 S2 区域和 S3 区域理论板数变化对产品质量带来的影响(图 8、图 9),发现当 S2 区域在 8 块理论板、S3 区域在 15 块理论板以上时,对产品质量和操作负荷的改变很小。



1—25; 2—20; 3—15; 4—10; 5—5

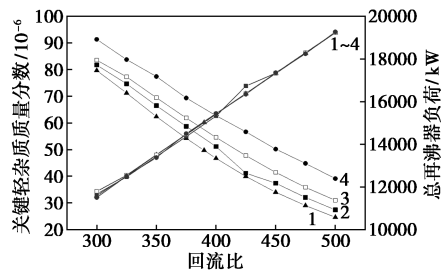
图 9 不同 S3 区域理论板数下操作回流比对产品轻杂质含量和操作负荷的影响

气相分配比对各产品质量及操作负荷的影响如图 10、图 11 所示(SP:区域 S3 气相分配比例)。可以看到,SP 的增加有利于降低酮产品中的轻杂质含量,即相同产品杂质要求的情况下可以降低操作负荷;在保证产品质量的前提下,当  $SP > 0.95$  时对降



1—0.995; 2—0.95; 3—0.9; 4—0.8

图 10 不同气相分配比下操作回流比对产品酮含量的影响

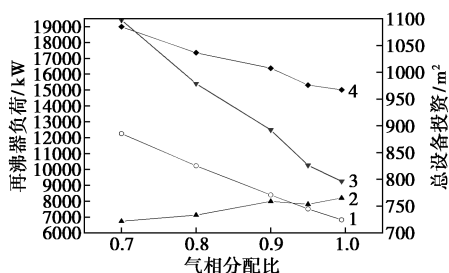


1—0.995; 2—0.95; 3—0.9; 4—0.8

图 11 不同气相分配比下操作回流比对产品轻杂质含量和操作负荷的影响

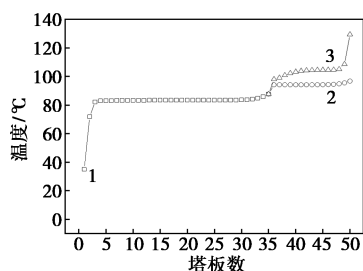
低操作负荷的作用趋于平缓。与此同时,由于区域S1塔釜再沸器温位较高,气相分配比对再沸器设备总投资也会带来一定的影响。随着气相分配比的增加,区域S2塔釜再沸器热负荷逐步增加,但总热负荷呈现降低趋势,且总设备(2台再沸器)投资降幅明显。

通过对隔壁塔操作参数进行优化调整以后,对不同区域上塔板温度及气液相醇酮组成的分布作图,如图12、图13所示。



1—S1再沸器;2—S2再沸器;3—总设备投资;4—总负荷

图12 气相分配比对塔釜再沸器设备投资的影响



1—S1区域;2—S2区域;3—S3区域

图13 隔壁塔塔板温度分布

### 3 隔壁塔环己酮精制流程与常规精馏过程对比

对新型DW2B隔壁塔环己酮精制流程和常规环己酮精制过程进行对比(表4、表5),在满足酮产品质量分数大于99.9%,关键轻杂质质量分数小于 $50 \times 10^{-6}$ 的前提下,DW2B隔壁塔流程冷凝器能耗降低16.22%,再沸器能耗降低15.9%,酮产品损耗减少4.33%,仅对比隔壁塔工序节能更加明显,达到21.45%;所需设备数量也大大降低,降低了设备投资,具有一定的节能潜力。

### 4 结论

(1)对比隔壁塔操作适用条件,将醇酮看作中间组分,通过对原料组成、产品要求等条件进行对比,提出隔壁塔操作应用在环己酮分离过程中的可行性。

表4 DW2B隔壁塔和常规环己酮精制流程对比

项目	隔壁塔流程		常规分离流程		对比结果
冷量/kW	区域S1	15104	C-101	10600	-22.28%
			C-103	8860	
	C-102	9002	C-102	9312	-16.22%
	合计	24106	合计	28772	
热量/kW	区域S2	6820	C-101	10500	-21.45%
	区域S3	8185	C-103	8603	
	C-102	8300	C-102	8608	-15.90%
	合计	23305	合计	27711	
产品质量					
环己酮损失/( $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$ )	77.1		80.5		-4.22%
酮产品质量/( $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$ )	25175		25175		
酮产品纯度/%	99.96		99.95		
酮产品关键杂质含量/ $10^{-6}$	47				

表5 DW2B隔壁塔和常规环己酮精制流程设备数量对比

设备名称	隔壁塔流程	常规分离流程
真空泵	2	3
塔器	2	3
冷凝器	2	3
再沸器	3	3
机泵	10	14
合计	19	26

(2)利用Aspen Plus对环己酮精馏过程进行模拟,并与现场实际生产参数进行对比,结果吻合度较高,验证了该体系精馏过程模型建立的有效性。

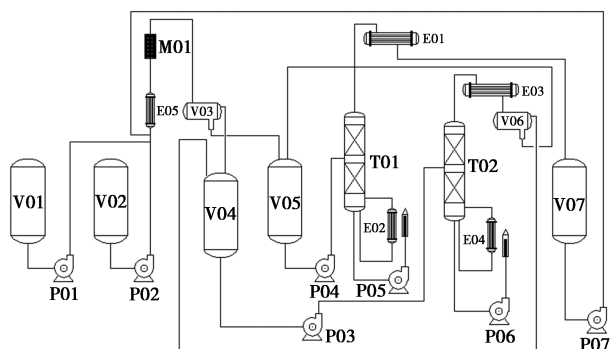
(3)利用Aspen Plus的Radfrac模型,构建新型DW2B流程,并针对主要操作参数(理论板数、回流比、气相分配比)进行优化分析,确定隔壁塔设计模型参数。

(4)将提出的隔壁塔流程与常规环己酮精馏过程进行对比,证明在保证高纯度产品要求的前提下,新型DW2B隔壁塔环己酮精制流程在节省设备投资、降低能耗等方面均具有一定的优势。

### 参考文献

- [1] 鲁华,杜建文.环己酮装置蒸汽消耗技术分析及优化[J].石化绿色低碳,2021,6(5):20-24.
- [2] 张明慧,李伟,陶克毅,等.环己醇脱氢新型催化剂的研究[J].石油化工,2000,29(12):903-906.

(下转第227页)



V01—结晶母液罐; V02—30%液碱罐; V03—中和液分相罐; V04—中和有机相罐; V05—中和水相罐; V06—三乙胺除水塔分水器; V07—水相脱三乙胺塔馏分槽; E01—水相脱三乙胺塔冷凝器; E02—水相脱三乙胺塔再沸器; E03—三乙胺除水塔冷凝器; E04—三乙胺除水塔再沸器; E05—中和预热器; P01—结晶母液输送泵; P02—30%液碱输送泵; P03—三乙胺除水塔进料泵; P04—水相除三乙胺塔进料泵; P05—水相除三乙胺塔塔釜出料泵; P06—有机相除水塔进料泵; P07—水相脱三乙胺塔馏分输送泵; T01—水相脱三乙胺塔; T02—三乙胺除水塔; M01—中和静态混合器

图 11 三乙胺回收系统流程

(2) 中和液分相后, 有机相进中和有机相罐 (V04) 中转, 水相进中和水相罐 (V05)。

(3) 中和有机相由三乙胺除水塔进料泵 (P03) 输送至三乙胺除水塔 (T02), 三乙胺除水塔为内回流冷凝器, 气相由三乙胺除水塔冷凝器 (E03) 冷凝后至三乙胺除水塔分水器 (V06), 油相、水相分别由重力至 V04、V05。塔釜合格三乙胺至合格三乙胺储罐。

(4) 中和水相由水相除三乙胺塔进料泵 (P04) 输送至水相脱三乙胺塔 (T01), 该塔也设置内回流冷凝器, 由于该塔压力低, 温度低, 馏分冷凝后, 经水相脱三乙胺塔馏分槽 (V07), 由水相脱三乙胺塔馏分输送泵 (P07) 输送至 E05 预热。塔釜脱三乙胺溶液至中转槽。

## 4 总结

研究了草甘膦结晶母液回收处理工艺, 探索了最佳工艺条件, 建立了生产工艺流程, 对其他行业三乙胺回收也有借鉴意义。

## 参考文献

- [1] 杨建春. AKD 合成三乙胺的回收[J]. 江苏化工, 1994, 22(2): 27-28.
- [2] 陆培南. AKD 生产中三乙胺的回收和利用[J]. 上海化工, 1999, 24(8): 22-23.
- [3] 吴兴, 阳学文, 刘永权, 等. 头孢废水三乙胺资源化利用工艺研究[J]. 精细化工中间体, 2021, 51(1): 55-57.
- [4] 陈锡华. 草甘膦生产中三乙胺的连续回收工艺[J]. 现代化工, 2003, 24(3): 49-52.
- [5] 颜廷学, 谢登龙, 尤洪星. 一种三乙胺盐酸盐危废的资源化利用初探[J]. 山东化工, 2021, 50(18): 286-288.
- [6] 段宾, 王虎豹, 王晓峰. 三乙胺盐酸盐的循环利用工艺研究[J]. 河南化工, 2020, 37(11): 36-38.
- [7] 雷粮林, 邱德跃, 臧阳陵, 等. 聚碳酸酯生产中三乙回收胺的研究[J]. 精细化工中间体, 2012, 42(5): 56-59.
- [8] 秦大伟, 詹波, 李丽娟, 等. 甘氨酸法清洁生产草甘膦技术进展[J]. 世界农药, 2023, 45(1): 29-32.
- [9] 汪磊. 草甘膦母液中高值磷化物的分离与回收[D]. 武汉: 武汉大学, 2022: 1-2.
- [10] 丁明月. 草甘膦母液定向热转化过程实验研究及数值模拟[D]. 上海: 华东理工大学, 2021: 5-6.
- [11] 陈志香, 李先国, 张大海. 低分子醇-盐-水相体系在草甘膦母液资源化过程中的应用研究[J]. 现代化工, 2016, 36(5): 110-113.
- [12] Rapperts, Mullerr. Microbial degradation of selected odorous substances[J]. Waste Manag, 2005, 25(9): 940-954.
- [13] 任不凡, 周海杨, 胡跃华, 等. 烷基酯法草甘膦生产工艺中的三乙胺连续化回收[J]. 农药, 2004, 43(6): 271-274.
- [14] 武禹桐. 草甘膦生产过程中解聚液脱水的实验研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2021: 10-11.
- [15] 陈激. 乙二胺、三乙胺、四氢吡喃、吡啶在水中的溶解度及其工程治理[D]. 杭州: 浙江大学, 2006: 60. ■

(上接第 223 页)

- [3] 张明慧, 王忠秋. 环己醇脱氢新型催化剂的研究[D]. 天津: 南开大学, 2000.
- [4] 胡云光. 环己醇脱氢催化剂技术进展[J]. 工业催化, 2000, 8(3): 3-6.
- [5] Chen Z, Agrawal R. Classification and comparison of dividing Walls for distillation columns[J]. Processes, 2020, 8(6): 1-12.
- [6] 候国新, 杨扬, 朱炜玄, 等. 重芳烃综合利用常规工艺与隔壁塔工艺对比分析[J]. 现代化工, 2022, 42(5): 224-228, 232..

- [7] 孙兰义, 李军, 李青松. 隔壁塔技术进展[J]. 现代化工, 2008, 28(9): 38-41, 43.
- [8] 纪玉, 陈海胜. 内部热耦合-上置隔壁塔的设计与优化[J]. 现代化工, 2023, 43(2): 215-218, 222.
- [9] 刘佳男, 张泽果, 方舒婷, 等. 分隔壁塔侧线采出醋酸乙烯的模拟研究[J]. 现代化工, 2020, 40(6): 192-195.
- [10] Schultz M A, Stewart D G, Harris J M, et al. O'Brien DE. Reduce costs with dividing-wall columns [J]. Chemical Engineering Progress, 2002, 98(5): 64-71. ■