

采用精密精馏从碳五馏分中 分离1-戊烯的流程模拟

郑永烽*

(上海华谊工程有限公司,上海200540)

摘要:利用 Aspen 模拟软件,为获得 1-戊烯产品对轻组分及重组分离进行优化设计,形成建议的 1-戊烯生产工艺路线。得到最佳的分离组合为脱重-脱轻组合,其中脱重塔理论板数 145 块,回流比 23.0;脱轻塔理论板数 130 块,回流比 73.1;1-戊烯产品收率 80% 是合理的。

关键词:碳五馏分;1-戊烯;精密精馏;脱重-脱轻组合;收率分配;能耗;总投资系数

中图分类号:TQ028.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)11-0159-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2015.11.040

Process simulation of rigorous distillation for separating 1-pentene from mix C5 hydrocarbon

ZHENG Yong-feng*

(Shanghai HuaYi Engineering Co., Ltd., Shanghai 200540, China)

Abstract: Using Aspen plus software, the process for separation of 1-pentene from mix C5 hydrocarbon is proposed. Based on the simulation results, the optimal separation process is determined as the couple of heavy and light component removal columns. The theoretical plate numbers of heavy and light component removal columns are 145 and 130, respectively. Their corresponding reflux ratio is 23.0 and 73.1 mol/mol. The acceptable yield of 1-pentene (80%, mass fraction) is also achieved.

Key words: mix C5 hydrocarbon; 1-pentene; rigorous distillation; couple of heavy and light component removal columns; yield distribution; energy consumption; converted invest index

石油蒸汽裂解乙烯装置副产大量的 C₅ 馏分,其中含有约 50% 的二烯烃,25% 的单烯烃。目前国内部分乙烯厂已通过建设碳五分离装置生产异戊二烯/环戊二烯等二烯烃产品。碳五分离装置副产物抽余碳五由于组分沸点相近,分离难度大,则多调和汽油出厂^[1]。抽余碳五富含异戊烯、正戊烷、1-戊烯、异戊烷等,已有生产企业采用加氢/醚化/溶剂萃取等手段获得相应的目标产品,本文中试图通过精密精馏手段,采用 Aspen 模拟软件,对其中的 1-戊烯进行分离,获得质量分数在 95% 左右的 1-戊烯产品。

1 原料来源

1.1 设计规模

按 100 万 t 产能的乙烯装置,副产 10 万 t 裂解碳五,经碳五分离装置后,副产 2.5 万 t 抽余碳五,剔除其中 C₄ 轻组分后,按 2 万 t/a 原料处理规模考虑。

1.2 抽余碳五组分

按文献[2]提供的抽余碳五组分并剔除 2-甲

基-丁烯-1(通过其他方法分离)后作为设计输入,列表 1。

表 1 分离 2-甲基-1 丁烯后抽余碳五组分(质量分数) %

异戊烷	1-戊烯	正戊烷	顺式 2-戊烯	反式 2-戊烯	2-甲基- 1-丁烯
3.28	11.3	39.71	30.24	14.7	0.2

抽余碳五各组分常压下沸点列表 2。

表 2 各组分常压沸点

异戊烷	1-戊烯	正戊烷	顺式 2-戊烯	反式 2-戊烯	2-甲基- 1-丁烯
27.8	30.1	36.1	36.9	36.3	31.15

由表 2 可知,1-戊烯沸点介于异戊烷及正戊烷之间,要获得 1-戊烯产品,需分别脱除轻组分异戊烷以及重组分正戊烷及以上组分。流程设置需分别考虑脱轻塔及脱重塔设计。

2 热力学模型选择

拟分离的碳五组分以碳五烷烃/单烯烃为主,均

为非极性组分,操作压力接近常压,孙春水^[3]对碳五分离装置流程模拟与装置实测值对比得出结论,对于碳五分离装置烃类体系,选用 wilson 方程为热力学模型进行精馏计算是可行的。故本文中模拟的物性方法选用 wilson 方程。

3 采用 DSTWU 简捷算法确定分离流程

3.1 分离目标的设定

产品质量分数: $\omega(1\text{-戊烯}) \geq 95\%$ 。

产品收率:初步考虑 1-戊烯产品收率 80%。

3.2 脱重与脱轻序列比选

为取得 1-戊烯产品,考虑两塔流程,分别分离抽余碳五中的重组分及轻组分,其中异戊烷作为脱轻组分塔的轻关键组分,与 1-戊烯沸点仅相差 2.3℃,正戊烷作为脱重组分塔的重关键组分,与 1-戊烯沸点相差 6℃。工艺流程的设定存在以下 2 种组合(图 1、图 2)。

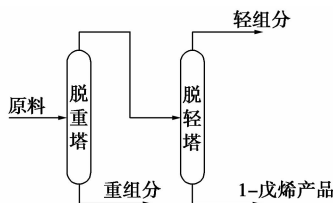


图 1 脱重-脱轻组合

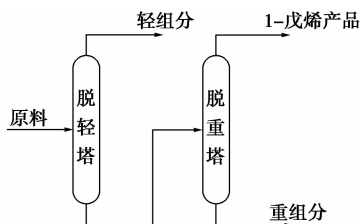


图 2 脱轻-脱重组合

根据表 1 进料组成可知,原料中重组分(沸点高于 1-戊烯的组分,其他 C₅ 按重组分计)质量分数高达 85.35%,轻组分质量分数仅为 3.19% (异戊烷)。考虑到重组分与 1-戊烯的沸点相差大,相对轻组分更易于分离,因此,分离的组合应考虑含量大、易分离的组分优先分离,即优选脱重-脱轻组合。

在获得相同的 1-戊烯产品质量分数及收率(80%)的前提下,采用 DSTWU 简捷算法对 2 个组合进行初步模拟,结论见表 3。

从表 3 可知,在获得同样质量分数及收率的 1-戊烯产品时,组合 1 再沸器总负荷 1 518 kW;组合 2 再沸器总负荷 2 024 kW,运行能耗为组合 1 的 1.33

倍;组合 1 总投资系数 I [利用下文式(1)计算]为 357.5,组合 2 总投资系数 I 为 883,组合 2 总投资系数为组合 1 的 2.47 倍。

表 3 DSTWU 法估算比较

	脱重-脱轻 (组合 1)	脱轻-脱重 (组合 2)
脱重塔		
回流比	32	30.6
再沸器负荷/kW	1147	754
理论板数	175	508
1-戊烯收率/%	0.9	0.9
塔顶采出量/(m ³ ·h ⁻¹)	0.56	0.38
脱轻塔		
回流比	33.6	111
再沸器负荷/kW	371	1270
理论板数	116	182
1-戊烯收率/%	0.9	0.9
塔顶采出量/(m ³ ·h ⁻¹)	0.18	0.19

注:各塔操作压力按常压考虑。

无论从塔径、塔高指标体现的装置投资,还是从再沸器负荷所体现的运行成本看,组合 1 优于组合 2,即优选脱重-脱轻组合。

3.3 操作压力选择

提高塔操作压力,降低了 1-戊烯与异戊烷、1-戊烯与正戊烷之间的相对挥发度,不利于分离操作,需要通过加大回流比提高热负荷来实现分离效果。因此脱轻塔、脱重塔应按低压操作。

但同时,脱重塔、脱轻塔拟采用循环冷却水作为塔顶冷凝冷却器的冷却介质,采用 0.3 MPa 蒸汽作为塔底再沸器的加热介质。受传热梯度的控制,塔压的设计需满足冷媒及热媒换热的温差要求。

表 4 列出采用 DSTWU 模型计算的各操作压力下对应的塔顶、塔底温度。全塔压降按 20 kPa 考虑。

表 4 不同操作压力下的塔温分布

操作压力/MPa	脱重塔		脱轻塔		
	塔顶温/度/℃	塔釜温/度/℃	操作压力/MPa	塔顶温/度/℃	塔釜温/度/℃
0	28.1	41.3	0	24.9	34.9
0.03	35.8	48.2	0.03	32.7	41.8
0.05	40.3	52.3	0.05	37.2	45.8
0.07	44.3	56.0	0.07	41.2	49.4

从表4可知,考虑传热温差,在采用循环冷却水为冷媒时,脱重塔操作压力应控制在0.05 MPa以上,脱轻塔操作压力应控制在0.07 MPa以上。

3.4 各塔收率的分配

考察在总收率80%,产品质量分数在95%的前提下,调节脱重塔收率82%~96%时(对应脱轻塔收率97.6%~83.3%),脱重塔与脱轻塔的总能耗变化以及理论板的变化。优选的收率分配应为总能耗最低与总投资(对应)最省之间的博弈。

总能耗可考察各工况下二塔的再沸器负荷之和。

总投资 \propto (脱重塔理论板数 \times 脱重塔塔径+脱轻塔理论板数 \times 脱轻塔塔径)。为此,需测算脱重塔塔径与脱轻塔塔径之比 α ,并设定脱轻塔塔径为1,得出总投资系数:

$$\text{总投资系数 } I =$$

$$\text{脱重塔理论板数 } N_h \times \alpha + \text{脱轻塔理论板数 } N_l \quad (1)$$

由于塔径 $d \propto (\text{气相体积流率}/\text{空塔气速 } U_p)^{1/2}$,因此,脱重塔与脱轻塔的塔径之比可用式(1)估算。

在两塔采用同一规整填料的前提下,空塔气速可用式(2)~式(5)计算^[4]。

$$F_p = (L/V)(\rho_v/\rho_L)^{1/2} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} C_{gmax} &= C_f(b_0 + b_1 F_p^3 + b_2 \ln F_p + b_3/F_p) b_0 = \\ 0.054\ 296\ 33b_1 &= -0.015\ 630\ 52b_2 = \\ -0.014\ 665\ 63b_3 &= -0.000\ 319\ 61 \end{aligned} \quad (3)$$

$$U_f = C_{gmax} [(\rho_L - \rho_v)/\rho_L]^{1/2} \quad (4)$$

$$U_p = A_f U_f \quad (5)$$

式中, C_{gmax} 为最大负荷因子; F_p 为流动参数; U_f 为泛点气速 m/s; U_p 为实际塔空速, m/s; A_f 为发泡系数。

考虑到碳五体系为弱发泡体系, A_f 均可按0.75取,填料校正系数 C_f 按0.7选取(Mellapak 500Y)。

根据文献[5]对该公式的描述以及Aspen水力计算结果验证,认为式(4)有误,应修正为:

$$U_f = C_{gmax} / [\rho_v / (\rho_L - \rho_v)]^{1/2} \quad (6)$$

经计算可得 $\alpha = 1.38$ 。

图3为总投资系数与总能耗曲线。

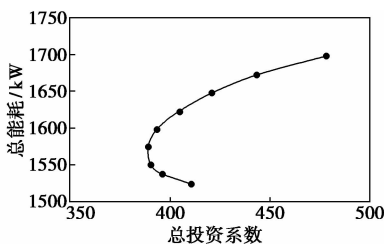


图3 收率分配-总投资系数-能耗曲线

从图3可看出,最佳的能耗与投资系数在能耗

1 520~1 580 kW,对应的脱重塔1-戊烯收率分布在0.82~0.86,脱轻塔1-戊烯收率分布在0.988~0.942。而随着脱重塔1-戊烯收率提高,运行能耗及投资系数均呈上升趋势,投资与运行成本存在不经济性。

设计选取曲线顶点,即脱重塔1-戊烯收率0.86,脱轻塔1-戊烯收率0.942作为严格精馏的设计输入。

4 严格精馏计算及灵敏度分析

4.1 基础工况

利用RADFRAC精馏模型,对DSTWU计算得出的结论进行模拟,结果列于表5。

表5 RADFRAC计算初步结果

	脱重塔	脱轻塔
塔顶压力/MPa	0.05	0.07
理论板	141	134
回流比	34.2	71.1
塔顶温度/°C	40.3	40.7
塔釜温度/°C	52.2	49.4
再沸器热负荷/kW	1167	666
1-戊烯收率/%	86.6	93.4
产品纯度/%		95
1-戊烯总收率/%		81

4.2 回流比与塔板数

分别在满足脱重塔及脱轻塔1-戊烯收率的前提下,通过调整脱重塔及脱轻塔的理论板数,得到不同的回流比,见图4、图5。

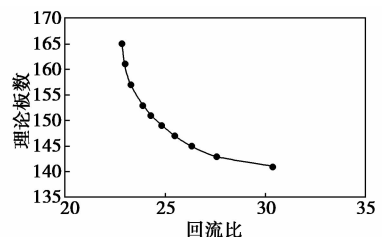


图4 脱重塔理论板-回流比曲线

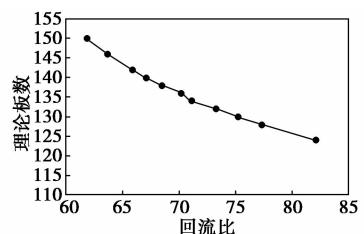


图5 脱轻塔理论板-回流比曲线

图 4 曲线斜率随着回流比减小逐渐增大,脱重塔最佳理论板应在 140 ~ 150。图 5 曲线斜率变化较小,其中理论板 125 ~ 135 斜率较小,为较佳的理论板选择范围。

4.3 进料位置

选取脱重塔理论板 145,脱轻塔理论板 130,分别调节脱重塔及脱轻塔进料板,得到进料板-回流比曲线,回流比最小点即为最佳进料板位置。

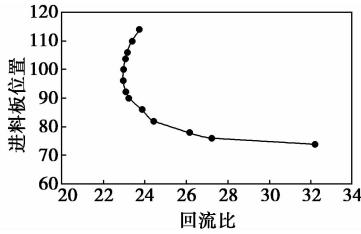


图 6 脱重塔进料板-回流比曲线

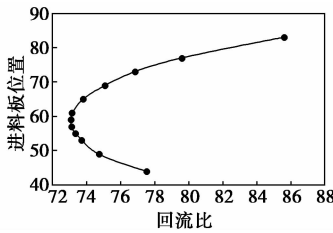


图 7 脱轻塔进料板-回流比曲线

根据图 6、图 7 可知,脱重塔最佳进料板为第 97 块理论板,脱轻塔最佳进料板为第 59 块理论板。

4.4 模拟结果

经优化后,得出脱重塔-脱轻塔最终模拟数据,列于表 6。

表 6 优化计算结果

	脱重塔	脱轻塔
塔顶压力/MPa	0.05	0.07
理论板	145	130
回流比	23.0	73.1
进料板数	97	59
塔顶采出量/(kg·h ⁻¹)	341	100.1
再沸器负荷/kW	801	687
冷凝器负荷/kW	783	686
塔顶 1-戊烯收率/%	86.6	
塔釜 1-戊烯收率/%		94.2

5 建议的塔内件型式及水力学计算

脱重塔及脱轻塔理论板数多,且处于低压操作,按表 7 计算,脱重塔 $F_p = 0.108$,脱轻塔 $F_p = 0.088$,

处于低压或低液量操作,气相为连续相,在该状态下,规整填料的处理能力与塔板及散堆填料相同,但分离效率要高出塔板及散堆填料约 50%^[5]。同时浮阀塔等板式塔的板间距为 500 ~ 600 mm,约为规整填料等板高度的 2 倍,选用填料塔有利于降低塔高,节省投资。

表 7 脱重塔及脱轻塔流动参数计算

项目	脱重塔	脱轻塔
液相质量流量 $L/(kg·h^{-1})$	10339	7386
气相质量流量 $V/(kg·h^{-1})$	8180	7386
液相密度 $\rho_v/(kg·m^{-3})$	605.37	598.2
气相密度 $\rho_L/(kg·m^{-3})$	4.42	4.66
流动参数 F_p	0.108	0.088

本文中选用金属孔板波纹填料 Mellapak 500Y,填料等板高度 0.25 m。

分别利用 Aspen Pack Sizing 模块以及经修正后的式(2) ~ 式(6)计算脱重塔及脱轻塔。其中采用 Aspen 计算塔径略大于公式计算结果,取大值并圆整得选取塔径值,结果列于表 8。

表 8 脱重塔及脱轻塔塔径计算

项目	脱重塔	脱轻塔
Aspen Pack Sizing 计算塔径	1.214	1.110
修正后的式(2) ~ 式(6)计算塔径	1.128	1.047
圆整后塔径	1.4	1.2

6 1-戊烯收率的经济性验证

在固定各塔理论板数、脱重塔回流比及 1-戊烯产品质量分数的前提下,通过调节脱重塔、脱轻塔的采出量,获得不同的 1-戊烯收率以及对应各塔的再沸器能耗。图 8 为系统总能耗(以脱重塔与脱轻塔再沸器负荷之和为指征)与 1-戊烯产品总收率的关系曲线。

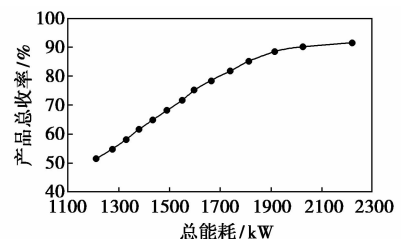


图 8 1-戊烯总收率-总能耗关系

由图 8 可看出,曲线在总收率 80% 以上时斜率 (下转第 164 页)

最终目的是得到质量分数较高的 THF 和 NBA 2 组分, THF 挥发性最大且含量最高, 可采用萃取精馏先分离出 THF, 再分离出 NBA。

GBL 含量较少, 沸点较高, 如果刻意精馏回收, 成本较高。在选择萃取剂时, 考虑到 GBL 的再利用, 选择 BDO 作为萃取剂^[9-10]。BDO 无毒无害, 分离效果好, 且将 THF、NBA、水分离后, BDO 和 GBL 的混合液可以直接作为生产 GBL 的原料, 既避免了 GBL 的浪费, 又免去萃取剂再回收利用的经济投入。

由此确定废液的分离工艺流程如图 1 所示, 分为萃取精馏^[11]、萃取剂回收、共沸精馏^[12] 3 个阶段。废液和萃取剂通入萃取塔, 经萃取精馏从塔顶分离出 THF。塔釜产物为含 NBA、水、GBL 和 BDO 混合物, 之后通入萃取剂回收塔, 由塔顶分离得到 NBA 和水, 塔釜回收萃取剂和 GBL, 继续作为生产

GBL 的原料。脱水塔和回收塔采用两塔共沸精馏, 在两塔塔釜分别得到质量分数较高的 NBA 和达到排放标准的废水。

1.2 初步模拟参数

综合考虑实验条件与设备状况, 以及参考其他相关文献的模拟结果, 首先采用 Aspen Plus 软件对图 1 所示流程的塔设备分别进行初步设计模拟, 确定了各个塔相应的操作条件, 为下一步流程优化模拟提供基础数据。本文中选用基于平衡理论的 RADFRAC 严格计算模型进行模拟, 使用 UNIFAC 方程模拟萃取精馏过程^[13], 使用 NRTL 方程模拟共沸精馏过程^[14]。

1.3 分离提纯 THF 工艺条件优化

1.3.1 溶剂比

溶剂比是萃取精馏中的重要因素, 对确定萃取剂萃取精馏的操作成本和精馏效果有重要影响。为选择适宜的溶剂比, 将回流比设为 3, 塔板数设为 28 块, 萃取剂和废液分别从第 3 块和第 20 块塔板以饱和状态进料, 模拟溶剂比对分离效果的影响见图 2。

图 2 显示, 精馏所得 THF 的质量分数随着溶剂比的增加先上升后趋于平缓。溶剂比在 0.1 ~ 0.8, 分离效果上升明显, 但萃取剂分子数量较少不足与水完全作用, 使产品的质量分数没有达到最佳。当溶剂比大于 0.9 时, 产品保持较高的质量分数, 但溶

进料板第 59 块。

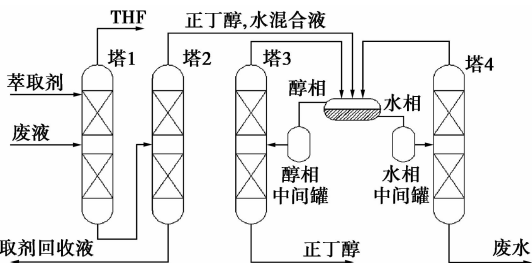
(5) 根据各塔流动参数及碳五分离的特点, 脱重塔、脱轻塔塔内件优选规整填料。

(6) 根据水力学计算结果并圆整塔径, 脱重塔塔径 1.4 m, 脱轻塔塔径 1.2 m。

(7) 根据工况分析结果, 从能耗与投资角度 1-戊烯产品收率 80% 是合理的。

参考文献

- [1] 郑伟. 国内 C₅ 组分利用现状及行业发展分析[J]. 化学工业, 2013, 31(4): 14-18.
- [2] 谢家明. 抽余 C₅ 烯烃加氢制戊烷的表观动力学研究[J]. 化学工程, 2006, 34(3): 36-38.
- [3] 孙春水. 25 kt/a C₅ 分离装置模拟计算[J]. 金山油化纤, 1999, (4): 27-30.
- [4] 王抚华. 化学工程实用专题设计手册[M]. 北京: 学苑出版社, 2002: 86-87.
- [5] 王树楹. 现代填料塔技术指南[M]. 北京: 中国石化出版社, 1997: 203-206. ■



塔 1—萃取塔; 塔 2—萃取剂回收塔; 塔 3—脱水塔; 塔 4—回收塔

图 1 分离提纯工艺流程简图

(上接第 162 页)

减小, 即随着总能耗的增加, 收率提高趋缓。因此, 从装置运行的成本经济性考虑, 建议的 1-戊烯收率应控制在 50% ~ 80% 为佳。基础工况所选取的 80% 的 1-戊烯总收率是可行的。

7 结论

(1) 根据 DSTWU 模拟结果, 流程设计选取脱重-脱轻组合从装置投资及能耗角度均为最优组合。

(2) 脱重塔、脱轻塔操作压力分别选择 0.05、0.07 MPa。

(3) 采用工况分析, 从优化投资及运行能耗的角度对各塔的 1-戊烯收率进行合理分配。根据分析结果, 脱重塔最佳 1-戊烯收率为 86%, 脱轻塔最佳 1-戊烯收率为 94.2%。

(4) 利用严格精馏模型, 优化各塔参数。根据计算结果, 脱重塔理论板数 145 块, 回流比 23.0, 进料板第 97 块; 脱轻塔理论板数 130 块, 回流比 73.1,