

变压精馏分离醚后 C₄ 中甲醇组分 模拟研究

凌乾¹, 高文斌^{2*}, 吴廷凯³

(1. 泰州东联化工有限公司, 江苏泰州 225300; 2. 青岛迈特达新材料有限公司, 山东青岛 266590; 3. 山东科技大学, 山东青岛 266590)

摘要: 基于 Aspen Plus 模拟软件, 选用 UNIFAC 物性方法对变压精馏分离 C₄ 与甲醇共沸物过程进行模拟与优化。考察了理论板数、回流比及进料位置对产品质量分数和能耗的影响。确定了较佳工艺条件: 加压塔理论板数为 30, 回流比为 1.2, 原料进料位置分别为第 15 块塔板, 塔釜 C₄ 质量分数为 99.99%; 低压塔理论板数为 20, 回流比为 1.2, 进料位置为第 9 块塔板, 塔釜甲醇质量分数为 99.99%。与传统萃取精馏相比, 变压精馏能耗稍高, 但无需引入其他组分。

关键词: C₄ 组分; 甲醇; 变压精馏; Aspen Plus

中图分类号: TQ028.32

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)12-0147-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2015.12.040

Simulation of separation of methanol and C₄ fraction by pressure swing distillation

LING Qian¹, GAO Win-bin^{2*}, WU Ting-kai³

(1. Taizhou Dong Lian Chemical Engineering Co., Ltd., Taizhou 225330, China;

2. Qingdao Mai Te Da New Material Co., Ltd., Qingdao 266590, China;

3. Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

Abstract: Pressure-swing distillation with full heat integration for separation of C₄ fraction and methanol is investigated. The simulation is performed by Aspen Plus using the NRTL equation. The influences of stage numbers, reflux ratio and feed stage on the product yield and energy consumption are studied. For high pressure column, the mass fraction of formic acid can reach 99.99% at the bottom of column under the following conditions: 30 of theoretical plate number, 1.16 of reflux ratio, 15 of feed stream location, respectively. For low pressure column, the mass fraction of the water at the bottom of column is 99.99% when theoretical plate number, reflux ratio and feed location are 20, 1.24 and 9, respectively. Compared with extraction distillation, pressure-swing distillation has slight higher energy consumption but without introducing other components.

Key words: C₄ fraction; methanol; pressure swing distillation; Aspen Plus

甲基叔丁基醚 (MTBE) 合成装置的醚后剩余碳四 (C₄) 中, 含有质量分数 3% 左右的甲醇, 属于共沸混合物^[1]。该混合物料既不能用作烷基化原料^[2], 也不能作民用液化气燃料, 必须将二者分离。目前, 工业中通常采用萃取精馏流程分离 C₄ 和甲醇, 萃取剂通常选取水, 该工艺流程较长、能耗较高且废水产生量较大。相比之下, 变压精馏流程具有不需引入新组分、流程简便等优点, 变压精馏技术皆可用于分离存在高/低共沸点组分的分离^[3]。为开辟新型的分离流程, 使用 Aspen Plus 进行变压精馏分离 C₄ 组分和甲醇过程的优化模拟。

1 变压精馏工艺

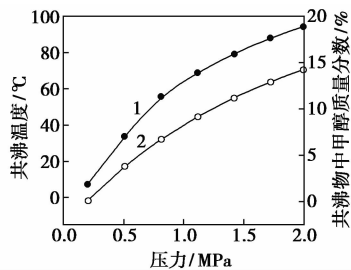
1.1 物性方法的选择

甲醇和 C₄ 中正丁烯、顺-2-丁烯、1,3-丁二烯、正丁烷、异丁烷等组分均为极性组分, 同时本模拟压力不高, 因而参考已有的报道^[4], 选用 UNIFAC 物性方法进行模拟研究。

1.2 变压精馏原理

模拟结果表明, C₄ 中的各组分与甲醇形成的共沸体系对压力变化均较敏感, 以异丁烷-甲醇体系为例, 利用 UNIFAC 模型计算不同压力下的共沸物

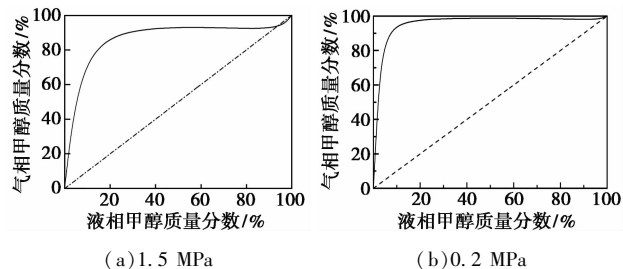
组成和温度,模拟结果如图 1 所示。



1—共沸温度;2—质量分数

图 1 压力对共沸温度和共沸组成的影响

本模拟选定的高压塔和低压塔的操作压力分别为 1.5、0.3 MPa,图 2 为 2 个压力条件下,异丁烷-甲醇体系的 $y-x$ 相图,当压力由 1.5 MPa 下降至 0.3 MPa 后,甲醇共沸组成由 11.68% 下降至 1.42%,变化值 $> 5.0\%$,共沸温度则由 81.94°C 下降至 19.59°C,因而确定了变压精馏工艺的可行性^[4]。



(a) 1.5 MPa

(b) 0.2 MPa

图 2 异丁烷-甲醇的 $y-x$ 相图

1.3 变压精馏工艺流程

甲醇与 C_4 组分通过如图 3 的变压精馏流程进行分离。如图 1 所示,温度为 50°C,甲醇质量分数为 1.6% 的 C_4 组分进入高压塔 T101,不含甲醇的

C_4 组分在 T101 塔底采出,含有甲醇的 C_4 组分进入低压塔 T102 进一步分离,由 T102 底部获得甲醇组分,混合组分循环至 T101 进料处。

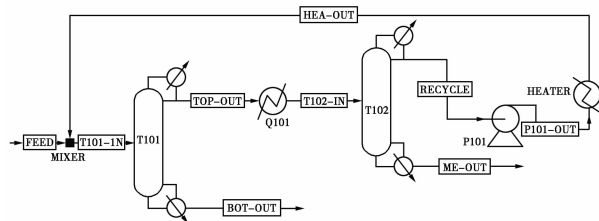


图 3 甲醇与 C_4 组分的变压精馏分离流程

2 模拟与优化

2.1 设计规定

依据目前典型 MTBE 装置后塔顶馏出物组成,本模拟原料物流 FEED 组成如表 1 所示,且将处理量设定为 6 000 kg/h。

表 1 设计规定

物流	FEED	BOT-OUT	ME-OUT
处理量/($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)	6000		
质量分数/%			
甲醇	1.6	< 0.01	> 0.99
正丁烯	17.6		
异丁烷	51.4		
正丁烷	10		
反-2-丁烯	6.1		
顺-2-丁烯	7		
1,3-丁二烯	6.3		

(上接第 146 页)

参考文献

[1] 钱宇,周志远,陈赞,等. 煤气化废水酚氨分离回收系统的流程改造和工业实施[J]. 化工学报,2010,61(7):1821-1828.
 [2] 钱宇,陈赞,高亚楼,等. 单塔注碱加压汽提处理煤气化污水的方法:CN,200910036542.3[P]. 2011-05-11.
 [3] 陈赞,余振江,钱宇,等. 煤气化污水化工处理新流程[J]. 化工进展,2009,28(12):1895-1899.
 [4] 陈赞,周伟,李秀喜,等. 煤气化废水处理中双侧线汽提塔的加碱脱氨[J]. 现代化工,2012,32(11):88-90.
 [5] 廖小敏,盖恒军,邱祖民,等. 一种双塔汽提处理含酚、氨煤化工废水的方法:CN,200810106916.X[P]. 2008-10-22.
 [6] 冯大春. 用于煤气化废水预处理的新流程开发与模拟[J]. 化

工进展,2011,30(4):901-907.
 [7] Gai H J, Jiang Y B, Qian Y, et al. Conceptual design and retrofitting of the coal-gasification wastewater treatment process[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 138: 84-94.
 [8] Feng D C, Yu Z J, Chen Y, et al. Novel single stripper with side-draw to remove ammonia and sour gas simultaneously for coal-gasification wastewater treatment and the industrial implementation [J]. Ind Eng Chem Res, 2009, 48: 5816-5823.
 [9] Yu Z J, Chen Y, Feng D C, et al. Process development, simulation, and industrial implementation of a new coal-gasification wastewater treatment installation for phenol and ammonia removal[J]. Ind Eng Chem Res, 2010, 49(6):2874-2881.
 [10] 叶庆国. 阴离子对酸性污水汽提过程中氨氮脱除的影响[J]. 高校化学工程学报, 2000, 14(5):475-479. ■

2.2 初步模拟

使用 Aspen Plus 中的 RadFrac 模块建立该工艺模拟流程, 通过设计规定, 结合典型进料条件^[5], 料温度为 50℃, 进料流量为 6 000 kg/h, 压力应大于塔的操作压力, 本次设计选择高压塔的压力为 1.5 MPa, 采用灵敏度分析工具, 分别获得 T101 和 T102 条件初值。

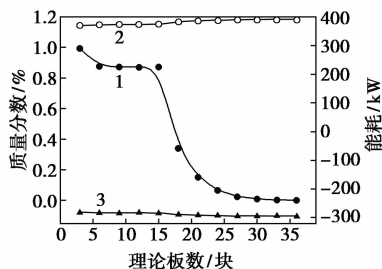
在完成初步模拟的基础上, 分别以 BOT-OUT 物流和 ME-OUT 甲醇质量分数为自变量, T101 塔和 T102 塔塔釜能耗最低为目标函数, 运用灵敏度分析工具优化工艺参数。

2.3 工艺参数优化

影响精馏塔分离效果和塔釜能耗的主要参数包括塔板数、回流比及进料位置。流程涉及 T101 塔和 T102 塔, 先对 T101 进行优化, 而后再优化 T102。

2.3.1 T101 塔理论板数的影响

如图 4 所示, 随着 T101 塔板数的增加, 塔釜甲醇质量分数明显降低, 再沸器和冷凝器能耗增加不显著, 当理论板数为 30 块时, 塔釜甲醇质量分数为 0.008%, 满足设计规定, 在兼顾产品指标及设备造价的前提下, 优选 30 块理论板。

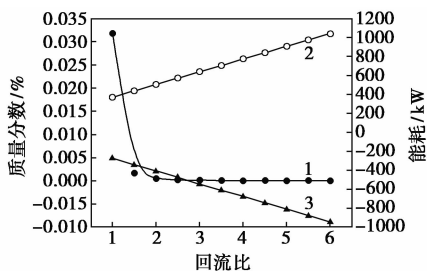


1—塔釜甲醇质量分数; 2—再沸器能耗; 3—冷凝器能耗

图 4 理论板数的影响

2.3.2 T101 回流比的影响

如图 5 所示, 随着回流比的提高, 产品质量分数的提高呈现先快后慢的趋势, 当回流比为 2.0 时, 塔釜甲醇质量分数为 0.006%, 达到分离要求, 当回流



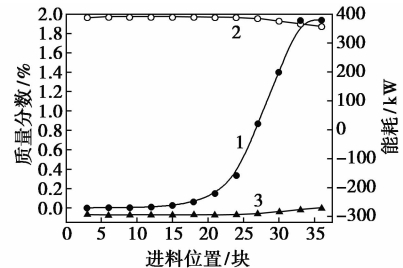
1—塔釜甲醇质量分数; 2—再沸器能耗; 3—冷凝器能耗

图 5 回流比的影响

比继续增加, 塔釜甲醇质量分数下降缓慢, 但再沸器和冷凝器能耗一直升高, 操作费用将明显增大, 因此回流比选为 2.0。

2.3.3 T101 进料位置的影响

原料 FEED 的进料位置影响见图 6。可以看出, 存在最优进料位置, 使得塔底甲醇质量分数最低。原料和循环物最优进料板分别为第 15 块塔板。



1—塔釜甲醇质量分数; 2—再沸器能耗; 3—冷凝器能耗

图 6 进料位置的影响

2.3.4 T102 塔工艺参数优化

运用相类似的优化方法, 得到 T102 塔的操作参数: 理论塔板数为 20, 进料位置为 9, 回流比为 1.24。

2.4 结果分析

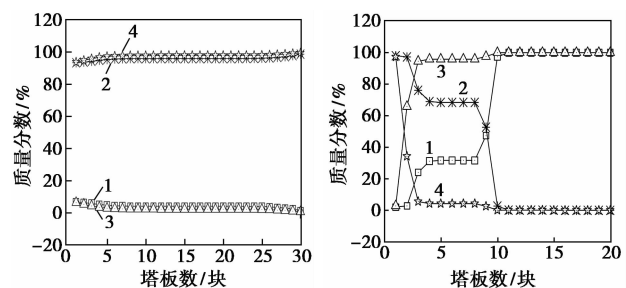
在各优化操作参数下进行工艺流程的模拟, 得到甲醇及 C₄ 产品的工艺数据见表 2, 二者均达到质量分数要求。

表 2 产品分离结果

物流号	温度/ ℃	流量/ (kg·h ⁻¹)	甲醇质量 分数/%	C ₄ 质量 分数/%
ME-OUT	97.1	61.6	99.994	0.006
BOT-OUT	88.4	5938.2	0.005	99.995

2.4.1 塔内组成分析

如图 7 所示, T101 塔中, 全塔 C₄ 质量分数接近



(a) T101 塔

(b) T102 塔

质量分数: 1—气相甲醇; 2—气相 C₄;

3—液相甲醇; 4—液相 C₄

图 7 塔内组成分布

于 100%，随塔板数的增加，气液相中 C₄ 质量分数不断缓慢增加，且气液相中甲醇质量分数之差也不断减少，直至气液相组成相等，出现共沸。T102 塔中，塔顶组成中几乎不含甲醇，随塔板数的增加，两相中甲醇质量分数和气液相中甲醇质量分数之差均逐渐减少，最后塔底共沸。

2.4.2 工艺流程能耗

在各优化条件下，各换热器能耗如表 3 所示。

表 3 换热器负荷 kW

换热器	T101 再沸器	T101 冷凝器	T102 再沸器	T102 冷凝器
能耗	389.78	-293.5	343.22	-363.69

2.4.3 萃取精馏工艺优化模拟

目前，工业中大多采用水作为萃取剂萃取精馏分离醚后 C₄ 中的甲醇^[5]，典型流程如图 8 所示。

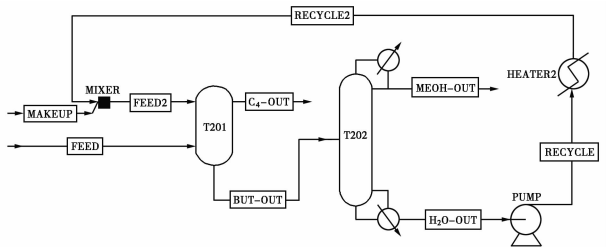


图 8 甲醇与 C₄ 组分的萃取精馏分离流程

含甲醇 C₄ 物流与自甲醇萃取塔 T-201 塔顶下来的水逆流接触，组分中的甲醇逐渐转入水相，不含甲醇的 C₄ 组分从塔顶采出，塔底含甲醇的水进入甲醇回收塔 T-202 中部进行常压精馏分离，精馏塔顶得到合格的甲醇作为 MTBE 的生产原料，塔底水冷到 50℃ 后返回萃取塔以循环使用。

与变压精馏工艺相似，选取进料量为 6 000 kg/h，同时固定设计规定为：C₄-OUT 中甲醇质量分数 < 0.01%、MEOH-OUT 中甲醇质量分数 > 99.99% 进行模拟计算。

与变压精馏工艺优化过程类似，获取如下操作条件。

T-201 塔：理论板数 9 块，萃取剂流量 1 116.68 kg/h；T-202 塔：理论塔板数为 20，进料位置为第 14 块理论板，操作压力为 105 kPa，回流比为 4.16。

在各优化操作参数下进行工艺流程的模拟，得到甲醇及 C₄ 产品的工艺数据见表 4，换热器能耗见表 5。

表 4 萃取精馏工艺产品分离结果

物流号	温度/℃	流量/(kg·h ⁻¹)	甲醇质量分数/%	C ₄ 质量分数/%
C4-OUT	50.7	5917.74	0.002	99.998
MEOH-OUT	18.2	105.00	91.190	0.810

表 5 萃取精馏工艺换热器负荷 kW

换热器	T-202 再沸器	T-202 冷凝器
能耗	245.19	-175.88

与传统萃取精馏相比，变压精馏蒸汽能耗高 1.99 倍，冷凝水能耗高 2.73 倍，但废水排放较少，流程较为简便。

3 结论

本研究使用流程模拟软件 Aspen Plus 模拟了变压精馏分离醚后 C₄ 中甲醇流程，结果显示，在优化条件（高压塔操作压力 1.5 MPa，理论塔板数 30 块；低压塔操作压力为 0.3 MPa，理论塔板数 20 块）下，甲醇和 C₄ 物流的质量分数都可达到 99.99%。

与传统萃取精馏相比，变压精馏蒸汽能耗高 1.99 倍，冷凝水能耗高 2.73 倍，但不存在废水排放，产品纯度较高、流程较为简便。

参考文献

- [1] 文尧顺, 吴秀章, 关丰忠, 等. SMC-1 催化剂在 1.80 Mt/a 甲醇制烯烃装置上的工业应用[J]. 石油炼制与化工, 2014, (10): 47-51.
- [2] 张卫江, 付强, 李汝贤, 等. 异丁烯烷基化法制均三甲苯的研究[J]. 化工进展, 2003, 22(1): 241-245.
- [3] 王玉霞, 张法庭, 王勇. 变压精馏分离异丙醇-二异丙醚工艺模拟[J]. 山东化工, 2011, (8): 20-21.
- [4] 刘冬, 曾嵘, 周宝强, 等. 完全热集成变压精馏分离甲酸和水的模拟[J]. 现代化工, 2014, 34(6): 137-141.
- [5] 李金柱. MTBE 装置萃取塔的操作与优化[J]. 石油炼制与化工, 2008, (1): 53-57. ■