信息技术应用

芳烃抽提工艺流程的模拟与优化

何西涛[1],干爱华[1,2],周子胜[3]
(1. 天津大学化工学院,天津 300072; 2. 天津大学精馏技术国家工程研究中心,天津 300072;
3. 东华工程科技股份有限公司,安徽 合肥 230022)

摘要:采用SIMSCI公司开发的流程模拟软件PRO/Ⅱ对实际生产中预分离塔、抽提精馏塔、溶剂回收塔、苯塔、甲苯、二甲苯塔进行逐塔模拟并优化,进而对全流程进行模拟,给出了模拟结果,最终获得最佳的工艺操作参数,所得产品符合国家质量要求。

关键词:芳烃;PRO/Ⅱ;流程模拟;抽提精馏;热力学模型
中图分类号:TQ241.1 **文献标识码**:A **文章编号**:0253-4320(2011)10-0078-04

Simulation and optimization of aromatic extraction process

HE Xi-tao[1], *GAN Ai-hua*[1,2], *ZHOU Zi-sheng*[3]
(1. Sshool of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;
2. National Engineering Research Center for Distillation Technology, NERCDT, Tianjin 300072, China;
3. East China Engineering Science and Technology Co. Ltd., Hefei 230022, China)

Abstract: This paper adopts PRO/Ⅱ developed by SIMSCI company to simulate aromatic extraction process in the practical production, to design, simulate and optimize pre-fractionator, extraction distillation tower, solvent recovery tower, benzene tower, toluene tower and xylene tower, espectively, then to optimize total technological process and give the simulation results. The optimum process operation parameters are finally obtained, which comply with the national quality requirements.

Key words: aromatics; PRO/Ⅱ; process simulation; extraction distillation; thermodynamic model

近年来,随着计算机与化工系统工程的紧密结合,数值模拟技术越来越受到广大工程设计人员的重视,对工艺工程的设计、优化都起到了关键的作用,大大提高了工作效率[1-3]。本文采用SIMSCI公司开发的PRO/Ⅱ软件对实际生产中的芳烃抽提工艺进行模拟,设计出工艺流程并模拟优化,最终获得最佳的工艺操作参数及相关结论。

1 芳烃抽提工艺流程的确定

根据催化重整或裂解加氢汽油中分离芳烃原理的不同,芳烃抽提工艺可分为液液萃取和抽提精馏工艺。生产要求决定工艺流程,一般液液萃取常用于处理芳烃质量分数小于70%的原料,对于芳烃质量分数大于70%的原料则采用抽提精馏。

某炼油厂的芳烃分离装置处理量为9.2万t/a(11 500 kg/h),且要求分离得到的苯、甲苯和二甲苯必须达到国家标准。通过表1可以看出,在原料中非芳烃分布含量仅占原料总量的12.22%,因此采用抽提精馏工艺分离。由于原料中C_9以及C_9以上组分占原料的54.9%(表1中≥150℃芳烃与非芳烃的总的质量分数),并且非芳烃含量很少,而在C_8以下组成中非芳烃含量占C_8以下组成的17.9%。同时,非芳烃的沸点排列分布在各个芳烃之间,而所得产品苯、甲苯和混合二甲苯均为C_8以下。如果将原料直接进入抽提塔进行抽提,无论从溶剂的使用量还是从能耗上来说都不合理。因此,在进行抽提精馏之前先对原料进行预分离,将切割出的150℃以下馏分进入抽提精馏塔,使进入抽提精馏塔的物料组成满足抽提精馏的条件,而150℃以上馏分则从塔底抽出有待后续分离。

表1 原料组成

组分	≤C_8组分质量分数/%		芳烃质量分数/%	BTX质量分数/%	非芳烃质量分数/%
	芳烃	非芳烃			
<150℃	36.9711	8.0192	36.9711	25.7523	8.0192
>150℃	—	—	50.813	—	4.2
总量	36.9711	8.0192	87.7841	25.7523	12.2192

本次芳烃抽提工艺的模拟流程(如图1所示)主要包括预分离塔、抽提精馏塔、溶剂回收塔、苯产品塔、甲苯以及二甲苯产品塔。原料首先进入预分离塔T_1进行切割,切割出的150℃以下馏分依次进入抽提精馏塔T_2、溶剂回收塔T_3,然后经过苯产品塔T_4、甲苯二甲苯塔T_5得到产品。

收稿日期:2011-05-19
作者简介:何西涛(1985-),男,硕士生,研究方向为芳烃抽提工艺,13820306369,tjuhxt@163.com。

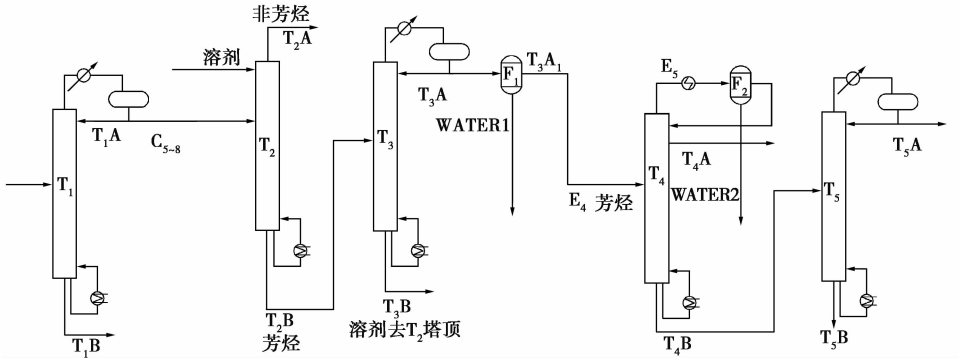


图 1　模拟流程简图

2　热力学模型的选择

由于原料中含有芳烃和非芳烃,在 PRO/Ⅱ中对于芳烃与非芳烃体系的分离一般推荐使用由混合规则 Panagiotopolous & Reid 定义 SRK 方程的 SRKM 热力学模型[4-5]。SRKM 状态方程与 SRK 方程一致,可以表示成:

$$P = RT/(V-b) - \alpha(T)/[V(V+b)]$$

其中,$a(T) = 0.42748R^2T_C^2/p_c \times \alpha(T)$;$b = 0.08664RT_C/p_c$。在 SRKM 方程中,

$$\alpha(T) = T_r^{C_3(C_2-1)}\exp[C_1 \times (1 - T_r^{C_2C_3})]$$

式中,T_r 为对比温度;C_1、C_2、C_3 由纯组分的性质决定;SRKM 状态方程适用的混合规则:

$$a_m = \sum\sum x_i x_j a_{ij}$$

$$b_m = \sum x_i b_i$$

式中

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5}[1 - K_{ij} + (K_{ji} - K_{ij})(x_i/(x_i + x_j)^{C_{IJ}}]$$

$$K_{ij} = K_{aij} + K_{bij}/T + K_{cij}/T^2$$

$$K_{ji} = K_{aji} + K_{bji}/T + K_{cji}/T^2$$

3　逐塔模拟

3.1　预分离塔

模拟计算结果见表 2。通过各组分沸点可知,150℃以下馏分为异戊烷到邻二甲苯组分,150℃以上馏分为邻二甲苯以下组分。预分离塔的目的是对原料进行预切割,使原料中的 C_8 及 C_8 以下组分均从塔顶采出,而 150℃以下馏分中尽可能少地含有 C_9 组分。塔顶组成中,150℃以上馏分流量为 0.2091 kg/h,只占总组成的 0.004%,而其中 C_8 及 C_8 以下组分的收率为 99.984%。通过以上分析可以看出,通过预分离塔切割后进入抽提精馏塔的组分基本为 C_8 及 C_8 以下组分。

表 2　模拟计算结果　　kg/h

流量	原料	塔顶产品	塔底产品
150℃以下馏分	5178.4148	5177.4285 (99.996%)	0.9896 (0.016%)
150℃以上馏分	6321.5652	0.2091 (0.004%)	6321.3546 (99.984%)
总流量	11500	5177.6376	6322.3460

3.2　抽提精馏塔

由于在该塔中要加入环丁砜,因此整个体系呈现高度的非理想性,这也使得热力学模型的选择尤为重要。然而由于 NRTL、UNIQUAC、LEMF 以及 Wang-Chao 4 种热力学模型的液液平衡及汽液平衡数据不全,因此上述 4 种模型不能很好地描述该塔的高度非理想性。然而 PRO/Ⅱ软件自带的醇数据包含有环丁砜与芳烃和非芳烃的部分汽液平衡以及液液平衡数据,而且它特别适用于计算含有共沸物的模拟计算。结合本次原料组成,对于以环丁砜为溶剂的抽提精馏,可以选择含有单一液相醇数据包为基础的热力学方程。但是由于其缺少对于 C_8 组分的数据,因此需在醇数据包的基础上添加正辛烷与苯、甲苯、二甲苯的交互关系。因此,对于抽提精馏塔的热力学模型,选择修改后的醇数据包。

3.2.1　模拟计算参数的选择

在抽提精馏塔中加入环丁砜溶剂,由于溶剂对原料中各物质溶解性和选择性不同,从而使得操作过程不稳定性增加。因此对于抽提精馏操作而言,需要从分离效果和操作稳定性 2 个方面来考虑溶剂比、理论板数、操作压力以及温度对抽提精馏的影响。

通过环丁砜-芳烃-非芳烃的三元相图曲线可以确定抽提精馏的最小溶剂比为 3.4。当理论板数为 28 块时,溶剂用量为 18 400 kg/h,为进料的 3.5

倍,基本符合最小溶剂比,并且,在这个溶剂用量下再增加理论板数对于分离效果没有变化。但是,考虑到在实际操作中料液随着温度压力的变化,最小溶剂比可能有所偏差,因此选择最小溶剂比的 1.1 倍为溶剂用量,同时考虑分离纯度以及收率,因此选择溶剂环丁砜用量为 20 000 kg/h,理论板数则相应减少为 25 块,其中第 9 块板为抽提精馏塔的最佳进料板。塔底芳烃收率随着压力的增大先增大后减小,在 160 kPa 处出现最大收率。因此,综合收率、能耗以及操作稳定性等因素,操作压力选择为 160 kPa。当溶剂温度加热到 80℃以上时,芳烃收率明显下降,因此溶剂进料温度选择 80℃。由于预分离塔的塔顶温度为 96℃,因此进料温度可以选择为 96℃。优化后的抽提精馏塔的操作条件见表 3。

表 3 抽提精馏塔的操作条件

项目	操作条件
理论板数/块	25
塔顶压力/kPa	160(绝压)
进料位置	1 块/9 块
进料温度/℃	96
溶剂用量/kg·h^{-1}	2000
溶剂温度/℃	80
设计规定 1	塔底非芳烃流量 <1 kg/h

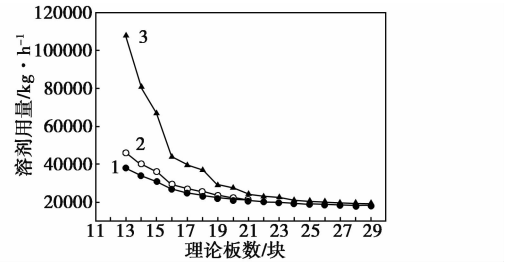
3.2.2 模拟计算结果

塔顶流股 T_2A 为气相,主要组成为非芳烃,塔底 T_2B 流股为液相,主要组成为芳烃与溶剂环丁砜的混合物。通过模拟数据可以得出在塔底产品苯收率为 99.90%,甲苯收率为 99.99%,二甲苯收率为 99.99%,并且非芳烃质量分数仅为 0.02%。因此抽提精馏塔的模拟结果符合实际。图 2 列出了不同的设计参数对于溶剂容量、苯收率和再沸器的负荷的影响曲线。

3.3 溶剂回收塔、苯塔、甲苯塔及二甲苯塔

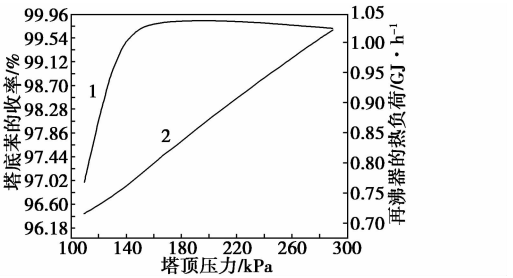
最终确定的溶剂回收塔的操作条件如表 4 所示。通过模拟数据可以看出,塔顶流股 T_3A 中苯收率为 99.99%,甲苯收率为 99.0%,二甲苯收率为 95.3%,环丁砜质量分数仅为 0.09%。而塔底流股 T3B 中芳烃含量很少,而自由水大部分在流股 WATER1 中,因此溶剂回收塔的模拟符合要求。

对苯塔的分离,通常要求苯产品中的甲苯含量小于 0.10%,甲苯产品中苯含量小于 0.10%。侧线抽出的苯产品流股 T_4A 纯度为 99.96%,甲苯在苯



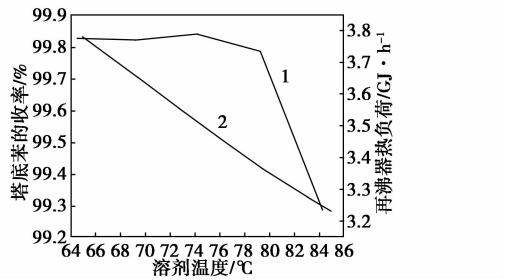
1—苯收率为 99.0%;2—苯收率为 99.5%;3—苯收率为 99.9%

(a)不同苯收率下溶剂用量与理论塔板数的关系曲线



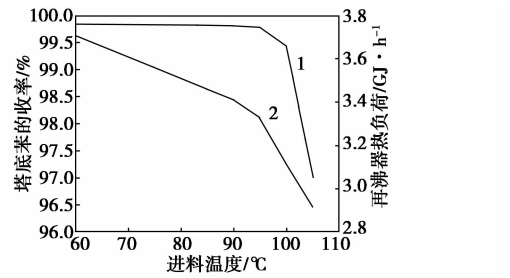
1—塔底苯的收率;2—再沸器的热负荷

(b)不同塔顶压力下塔底苯的收率与再沸器热负荷的变化曲线



1—塔底苯的收率;2—再沸器的热负荷

(c)不同温度下塔底苯的收率与再沸器热负荷的变化曲线



1—塔底苯的收率;2—再沸器的热负荷

(d)不同温度下塔底苯的收率与再沸器热负荷的变化曲线

图 2 不同设计参数对溶剂容量、苯收率和再沸器热负荷的影响

表 4 溶剂回收塔的操作条件

项目	操作条件	项目	操作条件
理论板数/块	11	汽提蒸汽流量/kg·h^{-1}	700
塔顶压力/kPa	49		
进料位置	3 块/10 块	设计规定 1	回流比:0.14
进料温度/℃	155	设计规定 2	塔底温度 175℃

产品中的含量仅为 0.0219%。而在塔底甲苯二甲苯混合流股 T_4B 中,苯含量仅为 0.01%,占甲苯含量仅为 0.044%。因此,苯塔模拟符合要求。

经过甲苯塔和二甲苯塔的分离,在甲苯中甲苯含量为 99.72%,而苯仅为 0.05%,混合二甲苯仅为 0.09%。而在混合二甲苯产品中甲苯含量仅为 0.01%。所以甲苯塔与二甲苯塔模拟符合要求。

4　全流程的模拟

4.1　模拟流程的建立

芳烃抽提工艺如图 3 所示。原料经过换热后进入预分离塔 T_1 进行预分离,将 150℃馏分以上部分切除,只留下 150℃以下馏分进入抽提精馏塔中部。来自溶剂回收塔底部的贫溶剂进入抽提精馏塔顶部。贫溶剂在下降的过程中与上升的烃蒸汽逆流接触进行传热、传质。经过抽提精馏,非芳烃以气态形式被蒸发至塔顶采出,而富含芳烃的溶剂从塔底抽出,经过换热后进入溶剂回收塔上部,分离芳烃和溶剂。溶剂回收塔底部通入一部分汽提蒸汽以便更好地回收溶剂。芳烃从溶剂回收塔顶抽出,进入油水分离罐除去芳烃中的自由水。除水后的芳烃混合物换热后依次进入苯塔、甲苯塔分离出产品苯、甲苯以及二甲苯。而自由水则与溶剂回收塔底部的贫溶剂混合后经过换热后回到抽提精馏塔顶部。在模拟过程中由于烯烃质量分数很小,因此在工艺流程中省略了白土罐的过滤,芳烃混合物直接进入苯塔进行分离。整个流程共有模块 13 个,其中精馏塔 5 个,换热器 5 个,闪蒸罐 2 个,混合器 1 个。

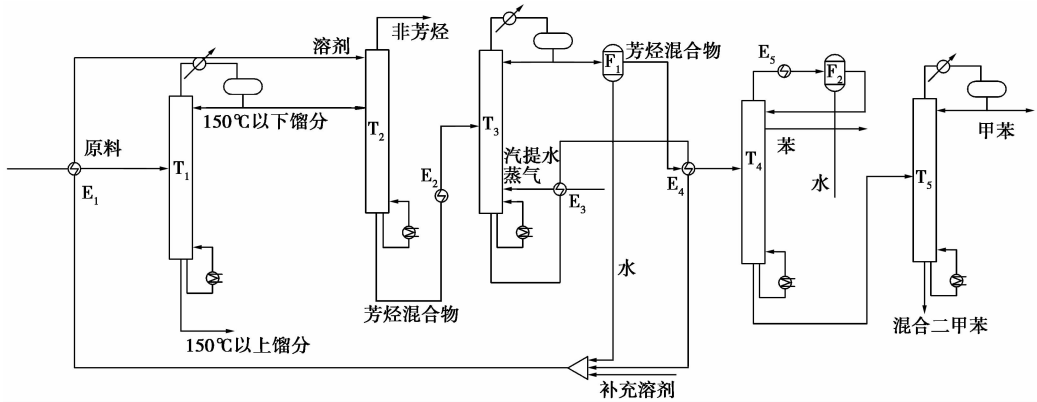


图 3　全流程模拟图

4.2　模拟结果

在芳烃精制产品中一般要求苯中甲苯小于 0.05%,非芳烃含量小于 0.10%;在甲苯产品中要求苯含量小于 0.05%,二甲苯含量小于 0.10%,非芳烃含量小于 0.25%;在二甲苯产品中要求甲苯含量小于 0.10%,非芳烃含量小于 0.25%。通过表 5 至表 7 可以看出芳烃抽提产品的质量符合要求。因此,本次芳烃抽提工艺模拟符合国家标准要求。

表 5　整个工艺的计算结果

项目	原料	苯产品	甲苯产品	混合二甲苯产品
苯流量/kg·h^{-1}	581.2754	578.6222	0.3252	8.6516E-16
甲苯流量/kg·h^{-1}	651.7821	0.0137	650.4736	0.6104
混合二甲苯流量/kg·h^{-1}	3018.6098	2.1943E-06	0.3165	2994.1680
$C_{5\sim8}$非芳烃/kg·h^{-1}	929.2481	5.1668E-05	0.8722	0.1278
C_8 +/kg·h^{-1}	6322.3460	4.2342E-13	1.1414E-08	2.5043E-03
总流量/kg·h^{-1}	11500	578.7989	651.7998	2999.5843
苯质量分数/%	5.054	99.96	0.046	<0.01
甲苯质量分数/%	5.668	0.02	99.8	0.02
混合二甲苯质量分数/%	26.249	<0.01	0.048	99.8
非芳烃质量分数/%	8.080	<0.01	0.13	<0.01
收率/%	—	99.54	99.80	99.19

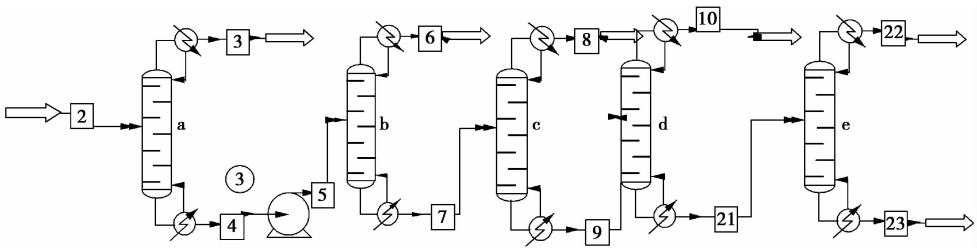
表 6　主要流股流量　kg/h

原料	溶剂	补充溶剂	汽提水蒸气
11500	20000	4.5	700

表 7　各个塔的计算结果

参数	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5
塔径/m	2.0	0.8	1.2	1.0	1.0
塔高/m	36.0	9.6	7.0	16.00	30.0
塔顶温度/℃	96.8	94.1	49.5	78.5	110.3
塔底温度/℃	181.5	153.8	175.0	148.9	138.6
冷凝器负荷/GJ·h^{-1}	-9.2860	—	-4.9679	—	-1.8079
再沸器负荷/GJ·h^{-1}	8.0916	3.5362	2.8869	2.6534	1.6890

(下转第 83 页)



a—氨脱除塔;b—脱水塔;c—乙二胺脱除塔;d—哌嗪精馏塔;
e—三乙烯二胺精馏塔

图 1　无水哌嗪分离过程模拟

1.3　热力学模型的选择

选择正确的物性方法是化工模拟计算的关键,直接影响模拟结果的准确性。本分离体系中含有氨、水、乙二胺、哌嗪、三乙烯二胺和 *N*-氨乙基哌嗪等组分,且都为极性物系,采用 UNIQUAC 模型物性计算方法能准确地反映出该混合物的热力学行为[2]。

2　结果与讨论

本文主要对哌嗪精馏塔回流比、塔板数和进料位置的变化做相应的介绍,其他各分离塔也是根据相同的原理对精馏塔各参数变化进行分析,并选择最佳的操作参数。

2.1　回流比对精馏效果的影响

利用 ChemCAD 软件对哌嗪精馏塔进行简捷计算,该塔的最小回流比为 1.17,综合各方面因素考虑,选择常规的 R_{opt}/R_{min},回流比在 1.41 ~ 2.35 内变化,塔顶哌嗪的摩尔分数在 95.46% ~ 99.55% 内变化,考虑到产品纯度,选择回流比为 2.35。

2.2　塔板数对精馏效果的影响

利用 ChemCAD 软件对哌嗪精馏塔进行简捷计算,该塔理论板数为 10 块(回流比取 2.35),根据全塔效率关联图板效率取 0.45,则哌嗪精馏塔的塔板数为 22 块板,图 2 是哌嗪精馏塔不同塔板数对塔顶塔釜哌嗪的摩尔分数数据。

(上接第 81 页)

5　结论

本文利用模拟软件 PRO/Ⅱ对芳烃抽提工艺各个单元以及全工艺进行模拟。为了在回收苯、甲苯的同时回收二甲苯,在溶剂回收塔底通入一部分汽提蒸汽,在保证芳烃纯度的同时保证了混合二甲苯的收率。通过计算结果可以看出,模拟结果符合工艺要求。通过该模拟得出了以下结论:

(1)PRO/Ⅱ自带的热力学模型 Alcohol 可以用来模拟以环丁砜为溶剂的芳烃抽提工艺,但是由于其本身数据包中不含有 C_8,因此需要对其进行必要的修改。运用修改后的 Alcohol 热力学模型对以环丁砜为溶剂的芳烃抽提工艺进行模拟所得结果符合实际。因此可以用 PRO/Ⅱ对芳烃抽提工艺进行优化,得到最佳工艺条件。

(2)在芳烃的抽提精馏工艺中一般涉及的物系最高碳含量只到 C_7,而没有涉及 C_8 组分。通过模拟可以得出对于 C_8 组分仍然可以适用于抽提工艺,所得到的芳烃纯度符合国家质量要求。

(3)在模拟过程中溶剂回收塔底部通入少量汽提蒸汽,可以在保证芳烃特别是二甲苯纯度和收率的同时明显降低溶剂回收塔底部温度。

芳烃抽提体系是一个极其复杂的体系,所涉及到的芳烃与非芳烃单体非常多,因此需要不断进行实验,进一步完善相平衡数据库,这样才能更好地指导现有的芳烃抽提装置以及改进工艺流程。而对于 C_9 及 C_9 以上的芳烃抽提,需要采用实验及模拟找出一条相对理想的芳烃分离工艺。

参考文献

[1] 王建,孙津生. 芳烃抽提过程的计算机模拟[J]. 化工进展,2007,26(S1):110 - 113.

[2] 温晓明,费维扬. 环丁砜芳烃抽提过程的计算机辅助设计[J]. 石油化工,2000,29(1):41 - 45.

[3] 陈田珍. 环丁砜芳烃抽提蒸馏工艺在大型工业生产中的应用[D]. 天津:天津大学,2005.

[4] Chorng H Twu, David Bluck, John R. Cunningham and John E. Coon. A cubic equation of state with a new ALPHA function and new mixing rule[J]. Fliud Phase Equilibrium,1991,69(10):33 - 50.

[5] 陈强,孟爱民. ASPEN PLUS 软件在 C8 芳烃分离工艺设计中的应用[J]. 炼油设计,2001,31(10):63 - 67. ■