

精萘分步结晶工艺生产能力计算

王焕煜,袁康入,王仁远,汪旭
(上海宝钢化工有限公司,上海201900)

摘要:简介了上海宝钢化工有限公司三期精萘静态分步结晶工艺,提出了通过结晶工艺参数来计算装置生产能力的计算方法。该方法能判断调试平稳新装置产能达标情况,并可结合结晶工艺参数调整来挖掘已运行装置的产能潜力,降低生产成本,提高竞争力。

关键词:分步结晶;生产能力;精萘;计算;工艺参数

中图分类号:TQ420.61;TQ242.3

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)09-0077-03

Calculation of production capacity for refined naphthalene fractional crystallization

WANG Huan-yu, YUAN Kang-ru, WANG Ren-yuan, WANG Xu

(Shanghai Baosteel Chemical Co., Ltd., Shanghai 201900, China)

Abstract: The static fractional crystallization process of refined naphthalene in Shanghai Baosteel Chemical Co. Ltd. is introduced. A new method to calculate production capacity of a plant using crystallization parameters is proposed. The method could be used to evaluate whether the newly adjusted plant has reached the productivity standard. It could also use this method to dig the production potential for already running plants by adjusting crystallization process parameters to decrease the cost of production and enhance the competitiveness.

Key words: fractional crystallization; production capacity; refined naphthalene; calculation; parameters

结晶操作是化工过程中最有效的提纯手段之一,分步结晶工艺是以液-固相变化为基础的逐级分离技术,它能利用液-固相平衡的选择性,将多种组分的混合物分离成较窄组分的混合物,最终得到所需组分的高纯度物质。上海宝钢化工有限公司(以下简称宝钢化工)采用静态分步结晶工艺来生产精萘产品。本文中探讨了宝钢化工精萘分步结晶工艺生产能力计算方法。

1 工艺中存在的问题

1.1 工艺简介

宝钢化工三期精萘装置从法国 BEFS 公司引进,采用分步结晶工艺,以纯度为 95% 的萘为原料生产精萘,装置由结晶系统、制片系统和包装系统三部分组成。结晶系统的工艺流程如图 1 所示。结晶系统核心设备为方箱式结晶器,内有水平横向和水平纵向一层层交替排列的带翅片换热管,换热管内是循环热载体,换热管外结晶箱内装入物料。降低循环热载体的温度,可对物料进行预冷却和结晶;提高循环热载体的温度,可对物料进行发汗(慢速加热进行部分熔化)和熔化。这样,物料进结晶器后可出来含萘量递增的 3 股物料,分别为排放液、发汗液和排料液。其中发汗液的含萘量与进料的含萘量相近,发汗脱除了晶体表面黏附的不纯物。装置结

晶系统由两组结晶器组成,每组结晶器由 2 个方箱式结晶器并联构成,整个装置由 DCS 系统程序控制,自动化程度高。

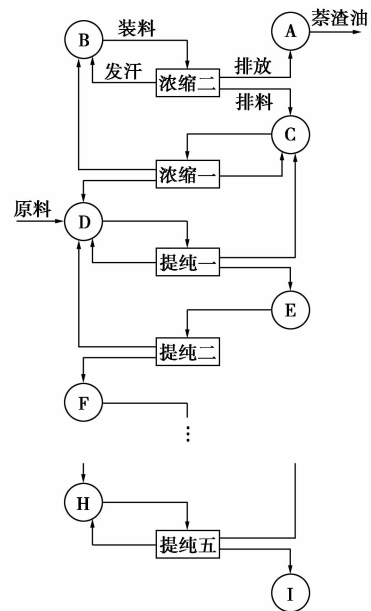


图 1 精萘分步结晶工艺流程示意图

图 1 中 A、B、C、……、I 为物料储槽。精萘分步结晶工艺通过五步提纯结晶和第二步浓缩结晶,得到高纯度的精萘产品、排出渣油。

1.2 问题提出

结晶工艺参数的变化会影响装置的生产能力,

新装置调试稳定后,每步结晶操作的情况就清楚了,但装置年生产能力是否达标并不能马上判断;同时,已运行装置在保证产品质量的情况下调整结晶工艺参数,装置产能潜力挖掘出多少更不容易很快确定。如何通过结晶工艺参数来计算分步结晶装置的生产能力则十分重要。

2 分析计算

以下以宝钢化工三期精萘装置为例,进行分步结晶装置生产能力的分析计算。

2.1 已知条件

当结晶系统开始平稳运行,就能知道浓缩二、浓缩一、提纯一、……、提纯五(对应下标 $i = 1, 2, 3, \dots, 7$)各步结晶操作的排放率、发汗率和排料率(质量分数),即 $w_{放i}$ 、 $w_{汗i}$ 和 $w_{料i}$,以及各步结晶操作运行的时间周期 T_i (单位为 h)了。

另外,已知结晶系统每组结晶器的物料容量为固定的 56 t;装置年开工天数按 330 d 计算,每组结晶器年运行时间为 7 920 h,结晶系统二组结晶器年总运行时间为 15 840 h。

2.2 分析

2.2.1 单元分析

任取分步结晶工艺中的 1 个结晶步骤作为研究对象,进行物料平衡分析,结晶物料平衡情况如图 2 所示。

为了便于表达和计算,分析计算过程中先假定一组结晶器装满进行操作的物料量为 1,则计算最

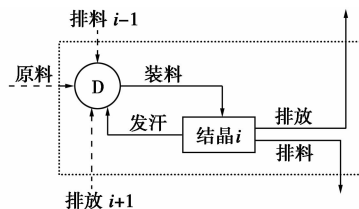


图2 单步结晶物料平衡示意图

终结果时,要在已算出的数据上乘上结晶器组物料容量 56 t,来得到最终结果。

这样,单个结晶步骤的处理能力、处理任务和运行次数 n_i ,分别如公式(1)、(2)和(3)所示。

$$\text{处理能力} = 1 - w_{汗i} \quad (1)$$

$$\text{处理任务} = n_{i+1} \times w_{放i+1} + n_{i-1} \times w_{料i-1} \quad (2)$$

$$n_i = (n_{i+1} \times w_{放i+1} + n_{i-1} \times w_{料i-1}) / (1 - w_{汗i}) \quad (3)$$

公式(3)可以转化为:

$$n_{i-1} = [n_i \times (1 - w_{汗i}) - n_{i+1} \times w_{放i+1}] / w_{料i-1} \quad (4)$$

2.2.2 工艺过程分析

具体工艺过程关系式如表 1 所示。

表 1 工艺过程关系式

工段 i	计算公式
提纯五	$n_{i-1} = n_i \times (1 - w_{汗i}) / w_{料i-1} \quad (5)$
提纯四	$n_{i-1} = [n_i \times (1 - w_{汗i}) - n_{i+1} \times w_{放i+1}] / w_{料i-1} \quad (4)$
提纯三	
浓缩一	
浓缩二	$n_i = (n_{i+1} \times w_{放i+1}) / (1 - w_{汗i}) \quad (6)$
提纯一	$m_{原料} = n_i \times (1 - w_{汗i}) - n_{i+1} \times w_{放i+1} - n_{i-1} \times w_{料i-1} \quad (7)$

(上接第 76 页)

滤液返回到 PPS 合成主工艺流程中,与分离 PPS 后的滤液一起进入精馏系统进行精馏浓缩,首先分离其中的水分后再回收 NMP,使 PPS 合成主流程与助剂回收流程构成一个封闭的循环系统,既达到进一步回收锂盐和 NMP,提高回收效率,又避免了废液排放污染环境。在中间试验时按照该工艺流程进行试验,已经获得了良好的效果。

3 结论

(1)通过实验研究,获得了加压法聚苯硫醚树脂合成精馏残液中锂盐的回收工艺路线,该工艺路线考虑了最大限度地回收残液中的有用物质,又不造成对主流程的影响。

(2)通过实验,确定了回收聚苯硫醚树脂合成

精馏残液中锂盐的工艺条件是水料质量比为 2.5 ~ 3.0;沉淀剂碳酸钠的加入量为完全沉淀溶液中锂的理论量的 90%。

(3)比较完善地回收 PPS 合成精馏残液中的溶剂和助剂的工艺路线应该是本实验所形成的与 PPS 合成主流程相结合的闭合循环工艺路线。

参考文献

- [1] 万涛. 聚苯硫醚的合成与应用[J]. 弹性体, 2003, 13(1): 38 - 43.
- [2] 蒋岳. 聚苯硫醚生产中溶剂及催化剂回收技术: 中国, 1345892 [P]. 2002 - 04 - 24.
- [3] 彭布尔, 陈玉珊, 曾理康, 等. 聚苯硫醚生产用溶剂的回收方法: 中国, 1445266 [P]. 2002 - 03 - 20.
- [4] 李香杰, 朱丽, 顾爱群, 等. 聚苯硫醚副产物浆料分离及氯化锂的回收研究[J]. 化学研究与应用, 2009(7): 1056 - 1060. ■

具体分析整个结晶工艺过程,提纯五工段处理任务中没有排放来的量,因此公式(4)可简化为公式(5);提纯四、提纯三工段和浓缩一工段完全符合上面的通用公式(4);而浓缩二工段处理任务中没有排料来的量,因此公式(3)可简化为公式(6)。提纯一工段的处理任务增加了装置外送来的原料,所以公式(3)的分子要加上装置原料处理量 $m_{\text{原料}}$,然后可转化为公式(7)。

同时,整个结晶系统应满足物料平衡关系,即进、出结晶系统的物料量相等,可用式(8)表示:

$$m_{\text{原料}} = n_7 \times w_{\text{料7}} + n_1 \times w_{\text{放1}} \quad (8)$$

还有,结晶系统也应服从运行时间的约束关系,即结晶系统各步结晶操作运行时间之和等于其两组结晶器年总运行时间 15 480 h。结晶系统各步结晶操作运行时间之和,可以按下面公式(9)计算:

$$t = \sum_{i=1}^7 n_i \times T_i \quad (9)$$

由表 1 中列出的 6 个关系式,加上式(8)和式(9)共有 8 个关系式,组成了关系式组。其中,有 n_1, n_2, \dots, n_7 和 $m_{\text{原料}}$ 8 个未知变量。显然,可用试差迭代法来计算结果。

其实,也可以用简捷的方法来进行计算,具体过程如下。

2.3 计算

先假设 $n_7 = 1$,那么根据表 1 中序号 1~3 对应的 3 个关系式,可以方便地计算出 n_6, n_5 和 n_4 3 个未知数;然后,根据表 1 中序号 4~6 对应的 3 个关系式和公式(8),可以计算出余下 n_3, n_2, n_1 和 $m_{\text{原料}}$ 4 个未知数,得到整组数据。这组数据相当于结晶系统 1 个最小全运行,接下来可以根据式(9)计算出这个最小全运行所要用的时间。再把结晶系统年总运行时间 15 840 h 除以最小全运行用时间,便得到 1 年可以运行多少个最小全运行,即年最小全运行数。

由 $n_7 = 1$ 和计算出的 n_1, n_2, \dots, n_6 分别乘上年最小全运行数,便得到结晶系统各步结晶操作年运行次数;同理得到年 $m_{\text{原料}}$,再乘上 1 组结晶器的容量 56 t,即得到装置的年原料处理量(单位为 t)。同时,根据式(10),可以计算出产品的年产量(单位为 t):

$$\text{年产量} = n_7 \times w_{\text{料7}} \times 56 \quad (10)$$

式(10)中 n_7 为提纯 5 年运行次数。这样,可通过 Excel、WPS 表格等软件,方便地完成装置生产能力的计算;在有条件的企业,还可在装置 DCS 控制系

统上一层的实时数据系统平台上,实时显示装置生产能力。

经计算结果和实际生产结果比较,以上方法计算出的结果,与装置生产能力实际情况相符。

3 应用

应用本计算方法,分步结晶装置投产调试平稳便能知道生产能力是否达标,并且结合结晶工艺参数调整,能挖掘已运行装置的产能潜力。

前已述及,结晶操作中发汗能脱除晶体表面黏附的不纯物,而由该计算方法可以知道,发汗操作将降低装置的生产能力。从萘-硫茛固液平衡相图知道,在浓缩二工段到提纯五工段的各步操作中,排放液与排料液的萘含量差由大到小非线性地迅速缩小,实际生产中排放液与排料液中萘含量的差值由大于 18% 迅速缩小到不足 2%。因此,发汗操作可在浓缩操作及刚开始的提纯操作中进行,以脱除晶体表面黏附的萘含量比晶体低得多的母液等不纯物,而后续的提纯操作中可不进行发汗。

分步结晶过程通常是多步非线性的分离过程,各步分离负荷的变化,将影响其运行周期及在工艺中的执行频度,从而影响装置的运行效率和生产能力。显然,分步结晶各步分离负荷的分配,是工艺优化的重要内容。它又与结晶过程特性紧密联系,研究起来比较复杂。而该计算方法明确了分步结晶各步分离负荷对应的结晶速率和结晶率、发汗速率、发汗率与装置生产能力的关系,从而确定分离负荷与装置生产能力的关系问题。余下要研究的就是各步分离负荷与该步结晶速率和结晶率、发汗速率和发汗率的具体关系,这是具体结晶过程的特性,是结晶研究的常规问题。可见,各步分离负荷与装置生产能力的关系由复杂问题转化为了简单问题,便于处理和研究。当把它作为优化问题研究,分步结晶各步分离负荷如何分配使装置生产能力最大化,就可以简化成结晶速率和结晶率、发汗速率和发汗率有约束的一般结晶问题了。这样,处理起来相对容易得多,且得到的结果不用转化就能直接指导生产实践。

另外,通过该计算方法,可以分析分步结晶工艺生产能力的瓶颈;结合结晶工艺特性,也可以分析分步结晶工艺参数影响工艺生产能力的灵敏度等。这样,能为装置操作改进、挖掘装置产能潜力,提供恰当的切入点和方向等。

(下转第 81 页)

表1 纯溶剂作萃取剂的实验结果

溶剂	$m(\text{溶剂}):m(\text{邻二甲苯} + \text{苯乙烯}) = 1.4:1$		$m(\text{溶剂}):m(\text{邻二甲苯} + \text{苯乙烯}) = 4:1$	
	相对挥发度	溶剂选择性	相对挥发度	溶剂选择性
无溶剂	1.01	1.00	1.01	1.00
γ -丁内酯	1.25	1.24	1.40	1.39
<i>N</i> -甲基吡咯烷酮	1.41	1.40	1.50	1.49
环丁砜	1.43	1.42	1.59	1.57
二甲亚砜	1.51	1.50	1.54	1.52
<i>N</i> -甲酰吗啉	1.30	1.29	1.50	1.49
3,3'-氧二丙腈	1.26	1.25	1.39	1.38

环丁砜、二甲亚砜、*N*-甲酰吗啉、*N*-甲基吡咯烷酮。选择性是筛选溶剂的主要指标,稳定性和价格也是十分重要的影响因素。由文献[2]可知,二甲亚砜在120℃即已分解,不利于溶剂的精馏回收。*N*-甲酰吗啉230℃发生分解,稳定性虽比二甲亚砜好,但其主要依靠进口,价格较高。综合考虑,首选适宜萃取剂为环丁砜,其次为*N*-甲基吡咯烷酮。

2.2 混合溶剂配比的确定

由2.1小节可知,候选溶剂中环丁砜和*N*-甲基吡咯烷酮选择性较好。因而,通过实验考察了不同质量配比的环丁砜和*N*-甲基吡咯烷酮的混合溶剂对体系相对挥发度的影响,实验结果表明:在溶剂质量比4:1和20.27 kPa压力条件下,混合溶剂中环丁砜与*N*-甲基吡咯烷酮质量配比为1:1时,使得邻二甲苯对苯乙烯的相对挥发度达到最大值1.67,是单一萃取剂环丁砜分离性能的1.05倍。因此,环丁砜和*N*-甲基吡咯烷酮以质量配比1:1组成的混合溶剂的分离性能优于单一萃取剂环丁砜和*N*-甲基吡咯烷酮。

3 萃取精馏流程模拟与参数分析

3.1 萃取精馏流程

混合溶剂萃取精馏分离邻二甲苯-苯乙烯的工艺流程采用两塔流程,即萃取精馏塔 B_1 和溶剂回收塔 B_2 。混合溶剂由萃取精馏塔的上部入塔,原料由萃取精馏塔的下部入塔,在萃取精馏塔塔顶得到邻

二甲苯产品,萃取精馏塔塔底釜液作为料液进入溶剂回收塔,在溶剂回收塔塔顶得到苯乙烯产品,在塔底回收的混合溶剂返回萃取精馏塔。萃取精馏分离邻二甲苯-苯乙烯流程示意如图1。

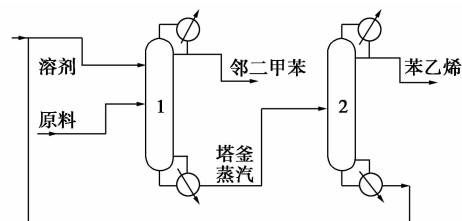
1—萃取精馏塔 B_1 ;2—溶剂回收塔 B_2

图1 萃取精馏流程图

3.2 萃取精馏过程的数学模型

对萃取精馏过程进行模拟的关键在于选择合适的气液平衡模型。常用的计算模型有UNIQUAC模型、Wilson模型和NRTL模型,其中NRTL模型对极性和非极性物系均适用,可应用于非理想较强的物系,而环丁砜与 C_8 馏分是非理想性较强的物系。因此,本文中以Aspen Plus流程模拟软件为工具,采用NRTL模型预测体系的气液相平衡^[13]。

3.3 过程模拟与参数分析

理论板数、溶剂比、回流比是影响精馏塔分离效果的主要因素^[12]。该研究以萃取精馏塔塔顶馏出液中邻二甲苯的含量为指标,在邻二甲苯和苯乙烯混合液进料质量比1:1、混合溶剂最佳质量配比1:1、塔顶操作压力20.27 kPa、塔顶采出率50%和塔顶馏出液中邻二甲苯质量分数 $\geq 99.0\%$ 条件下,运用Aspen Plus流程模拟软件,对萃取精馏塔进行了模拟,主要考察了溶剂比、回流比、理论板数对邻二甲苯馏分分离效果的影响。

3.3.1 溶剂比对分离效果的影响

溶剂比对塔顶馏出液邻二甲苯含量的影响见图2。从图2可看出,当溶剂比增大到10以上时,可使塔顶馏出液邻二甲苯质量分数达到99.0%以上,满足分离要求,但塔底热负荷却随溶剂比的增大呈线性增加。综合考虑,在既满足分离要求又节能的情况下,适宜的溶剂比为10。

(上接第79页)

4 结语

通过以上计算方法,能准确计算分步结晶装置的生产能力,判断调试平稳新装置产能达标情况,并

可结合结晶工艺参数调整来挖掘已运行装置的产能潜力,降低生产成本、提高产品竞争力。

该计算方法不仅可推广到别的精萘分步结晶装置应用,也能给其他分步结晶工艺装置生产能力的计算提供借鉴。■