

混合溶剂萃取精馏分离邻二甲苯-苯乙烯的流程模拟与参数分析

叶庆国, 梁广荣, 程世超

(青岛科技大学化工学院, 山东 青岛 266042)

摘要:通过气液相平衡实验,确定了萃取精馏分离邻二甲苯-苯乙烯物系的单一萃取剂(环丁砜)和混合溶剂(环丁砜和 *N*-甲基吡咯烷酮)及其适宜的质量配比。在此基础上,用 Aspen plus 流程模拟软件,对萃取精馏过程进行模拟分析,考察了溶剂比、回流比、理论板数对分离效果的影响,得到了萃取精馏塔适宜的操作工艺条件,为工艺设计开发提供了基础数据。

关键词:苯乙烯;气液平衡;混合溶剂;萃取精馏;过程模拟

中图分类号:TQ028.13

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)09-0080-03

Process simulation and parameter analysis of separating oxylene-styrene by extractive distillation with screened mixed solvent

YE Qing-guo, LIANG Guang-rong, CHENG Shi-chao

(College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: According to the vapor-liquid equilibrium, the single extractant of sulfolane, the mixed solvent of sulfolane and *N*-methyl pyrrolidone and the best proportion of the mixed solvent for separating oxylene-styrene by extractive distillation are determined. On that basis, the extractive distillation process is simulated by Aspen plus software. The influencing factors such as solvent/feed ratio, reflux ratio and theoretical tray number on the separation process are studied. The suitable process parameters are obtained, which can be used to provide basic data for process design and development.

Key words: styrene; vapor-liquid equilibrium; mixed solvent; extractive distillation; process simulation

以石脑油、柴油、天然气等为原料裂解乙烯厂的裂解汽油中除含有4%~6%的苯乙烯外,还含有邻二甲苯等C₈芳烃^[1]。苯乙烯是生产聚苯乙烯、丁苯橡胶、工程塑料等产品的重要原料。因此,将苯乙烯从裂解汽油中有效地分离出来十分重要。从裂解汽油中,回收苯乙烯涉及到苯乙烯与其他C₈芳烃的分离问题。其中,邻二甲苯与苯乙烯沸点仅相差0.73℃^[2],用普通精馏方法难以将二者有效分离。目前,国内外已有不少采用萃取精馏法从裂解汽油中分离苯乙烯的研究^[3-7],同时为了改善萃取剂的选择性和避免萃取精馏过程中精馏塔内形成不完全互溶的2个液相,采用混合溶剂提高萃取分离效果^[8-9]。该研究通过气液相平衡实验对所报道溶剂进行了筛选,确定了萃取精馏分离邻二甲苯-苯乙烯物系的单一萃取剂和混合溶剂及其适宜的质量配比。在此基础上,用 Aspen plus 流程模拟软件^[10],对萃取精馏过程进行了工艺模拟和参数分析,为工艺设计开发提供基础数据。

1 实验部分

1.1 实验试剂

邻二甲苯、苯乙烯、环丁砜、 γ -丁内酯、*N*-甲基

吡咯烷酮、二甲亚砜、*N*-甲酰吗啉和3,3'-氧二丙腈均为分析纯,经GC1100型气相色谱仪分析无杂峰。

1.2 试验方法

本文中用改进的Rose气液相平衡釜组装气液相平衡实验装置测定了邻二甲苯-苯乙烯物系分别存在无溶剂和溶剂(单一或混合)存在下的气液相平衡数据,系统压力控制在(26.67±0.02)kPa,温度用经校准的SWJ精密数字温度计测量,精度为±0.02℃。气液两相组成采用GC1100型气相色谱仪进行分析并用内标法进行数据处理。

2 实验结果与讨论

运用Herington面积检验法对邻二甲苯-苯乙烯体系的气液平衡进行了热力学一致性检验,结果符合热力学一致性^[11]。

2.1 单一溶剂的筛选

测定了以不同溶剂质量比的溶剂存在条件下体系的气液平衡数据,并计算其各组分的相对挥发度和溶剂的选择性^[12],结果见表1。

由表1可知,实验溶剂均使邻二甲苯对苯乙烯的相对挥发度得到不同程度的增大,且溶剂比越大相对挥发度增大越多。溶剂的选择性能优劣次序为

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。

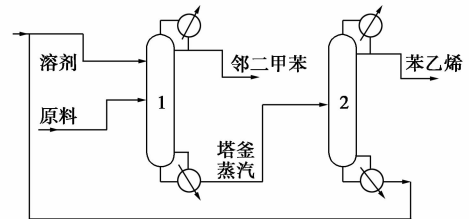
1—萃取精馏塔 B_1 ;2—溶剂回收塔 B_2

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。■

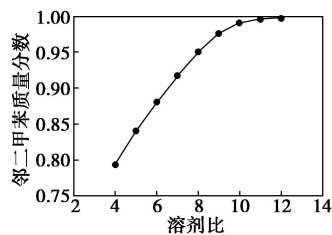


图2 溶剂比对塔顶邻二甲苯含量的影响

3.3.2 回流比对分离效果的影响

回流比对塔顶馏出液邻二甲苯含量的影响见图3。从图3可看出,回流比 $R < 7$ 时,塔顶馏出液中邻二甲苯含量随着回流比增大而增加;但 $R > 7$ 时,塔顶馏出液中邻二甲苯含量则几乎不受回流比影响。同时,随着回流比的增大,塔顶和塔釜的热负荷都会增加。综合考虑,为达到较好的技术经济指标,适宜的回流比为7。

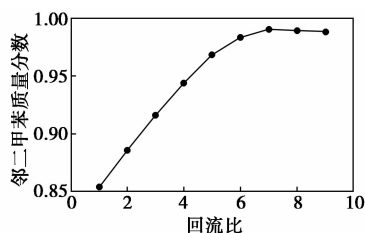


图3 回流比对塔顶邻二甲苯含量的影响

3.3.3 理论板数对分离效果的影响

理论板数对塔顶馏出液邻二甲苯含量的影响见图4。由图4可看出,理论板数是影响分离效果的1个重要的因素。塔顶馏出液中邻二甲苯含量随着理论板数的增加而增大。从设备投资和节能等方面考虑,塔顶馏出液中邻二甲苯含量达到分离要求时,理论板数越少越好,故适宜的理论板数为140。

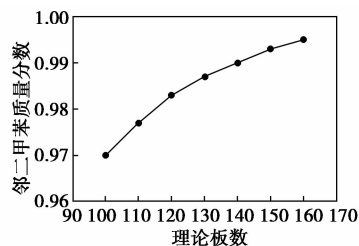


图4 理论板数对馏出液邻二甲苯含量的影响

3.3.4 萃取精馏塔的操作工艺条件

由 Aspen Plus 流程模拟软件对萃取精馏分离邻二甲苯的精馏塔进行模拟和参数分析,得到了萃取精馏塔的适宜的操作工艺条件:溶剂比10,回流比

7,理论板数140,使得塔顶馏出液中邻二甲苯质量分数 $\geq 99.0\%$,满足分离要求。

4 结论

通过气液相平衡实验,确定了萃取精馏分离邻二甲苯-苯乙烯物系的单一萃取剂——环丁砜,以及混合溶剂——环丁砜和 *N*-甲基吡咯烷酮及其较适宜的质量比为1:1。在此基础上,用 Aspen plus 流程模拟软件,对萃取精馏过程进行模拟分析,考察了溶剂比、回流比、理论板数对分离效果的影响,确定了萃取精馏塔适宜的操作工艺条件。结果表明,以环丁砜和 *N*-甲基吡咯烷酮混合溶剂萃取精馏分离邻二甲苯-苯乙烯物系是完全可行的,具有良好的工业前景。

参考文献

- [1] 徐恩彪. 苯乙烯技术进展及展望[J]. 化工质量, 2006(5): 38-41.
- [2] 程能林. 溶剂手册[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2002: 146-156.
- [3] 滕秀芬, 侯耀先. 从裂解汽油中分离苯乙烯[J]. 金山油化纤, 1984(1): 99-102.
- [4] Lee F M, Gentry J C, Wyteherley R W. Recovery of styrene from pyrolysis gasoline by extractive distillation; US, 5849982 [P]. 1998-12-15.
- [5] 田龙胜, 张云明, 赵明, 等. 从裂解汽油中萃取蒸馏分离苯乙烯的溶剂及阻聚剂的评选[J]. 石油炼制与化工, 2001, 32(1): 6-9.
- [6] 肖剑, 陈秀宏, 钟禄平, 等. 萃取精馏溶剂: 中国, 1962013A [P]. 2007-05-16.
- [7] 叶庆国, 韩平, 阎淑云. 综合评判法筛选萃取精馏分离邻二甲苯-苯乙烯的萃取剂[J]. 青岛科技大学学报: 自然科学版, 2009, 30(5): 391-394.
- [8] 华超, 李鑫钢, 徐世民, 等. *N*-乙酰吗啉-乙二醇混合溶剂间歇萃取精馏苯-甲基环戊烷的研究[J]. 天然气化工, 2006, 31(6): 22-27.
- [9] 张志刚, 徐世民, 张卫江, 等. 萃取精馏分离苯和环己烷的二元混合溶剂[J]. 天津大学学报, 2006, 39(4): 424-427.
- [10] 谢安俊, 刘世华, 张华岩, 等. 大型化工流程模拟软件: ASPEN PLUS [J]. 石油与天然气化工, 1995, 24(4): 247-251.
- [11] 旺绍昆. 气液平衡测定的热力学一致性[J]. 化学工程, 1980(5): 25-38.
- [12] 叶庆国. 分离工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 100-104.
- [13] 赵广绪, R A 格林肯. 流体热力学平衡理论的导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 1984: 304-309. ■